



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Estudio del efecto de las propiedades fisicoquímicas del carbón activado como soporte catalítico y fotocatalizador para la degradación de fenol desde solución acuosa

Yesid Murillo Acevedo

Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA

---

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS  
DEL CARBÓN ACTIVADO COMO SOPORTE CATALÍTICO Y  
FOTOCATALIZADOR PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL  
DESDE SOLUCIÓN ACUOSA**

---

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**YESID MURILLO ACEVEDO**

**Tesis doctoral**

**Bogotá, marzo 2020**



**Grupo de Sólidos Porosos y Calorimetría  
Departamento de Química  
Facultad de Ciencias**

**Laboratorio de Materiales Avanzados  
Departamento de Química Inorgánica  
Facultad de Ciencias  
Instituto Universitario de Materiales**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL CARBÓN ACTIVADO  
COMO SOPORTE CATALÍTICO Y FOTOCATALIZADOR PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL  
DESDE SOLUCIÓN ACUOSA**

**YESID MURILLO ACEVEDO**

**DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICA**

**DOCTORADO EN CIENCIA  
DE MATERIALES**

**Tesis presentada para aspirar al grado de  
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE**

**Dirigida por:**

**Dr. Juan Carlos Moreno Piraján**  
Profesor Titular  
Departamento de Química  
Universidad de los Andes

**Dr. Joaquín Silvestre Alberó**  
Catedrático  
Química Inorgánica  
Universidad de Alicante



# 01.

## AGRADECIMIENTOS

Sin duda alguna, la vida coloca en el camino las herramientas en el momento justo y apropiado para construir nuestro futuro. De esta manera, quisiera agradecer a todos aquellos que han contribuido en la construcción de mí que hacer académico e investigativo, así como a aquellas personas que han aportado a mi crecimiento personal.

En este sentido, agradezco a la Universidad de los Andes por brindarme las herramientas en mi formación académica, investigativa, docente y personal. A la Vicerrectoría de Investigaciones por su incondicional apoyo. A la Facultad de Ciencias por el acompañamiento durante el desarrollo de los diferentes proyectos de investigación de los cuales, fui beneficiario. Al Departamento de Química que me brindó su apoyo durante mi formación doctoral. Así mismo, a la Universidad de Alicante, la Escuela de Doctorado, el Instituto Universitario de Materiales y el Departamento de Química Inorgánica. Por último, a **Colciencias** por la financiación de mi doctorado mediante la Beca Doctorados Nacionales.

Quiero agradecer, además, a mis directores, Dr. Juan Carlos Moreno Piraján por su asesoría, amistad, ayuda y tiempo dedicado a esta investigación; y Dr. Joaquín Silvestre Alberó por su confianza en mi trabajo y el tiempo dedicado a las discusiones que tanto aportaron a la realización de este trabajo y a las investigaciones que quedan por desarrollar.



A la Dra. Lilibiana Giraldo por su apoyo, amistad, ayuda y sugerencias en torno a este estudio. Al Dr. Fernando Gómez por su calidez y acompañamiento. Al Dr. Juan Matos, la Dra. Martha Vives y la Dra. Rocio Sierra por sus colaboraciones.

A los compañeros de laboratorio con los que he compartido mi proceso de formación del Grupo Sólidos Porosos y Calorimetría-Uniandes Grupo de Calorimetría-Unal y Laboratorio de Materiales Avanzados Lma- Ua

A mis amigos que hicieron durante la estancia en Alicante, sentirme como en casa: Alberto Román, Andres David, Beatriz, Borja Muñoz, David Carpena, Doris Arcila y Erika Jardim.

A mis amigos por su apoyo, cariño y amistad: Aida Ramirez, Carolina Chavarria, Claudia Amézquita, Diana Hernández, Diana Vargas, Diana Piraquive, Dina Alvarez, Julieth Rincón, Mayerly Puchana, Paola Rodríguez y Yaned Correa.

A Ronal Serrano por su apoyo, tiempo y consejos para salir adelante en cada sueño que he emprendido.

A mis padres por sus enseñanzas, ejemplo y motivación de continuar con mis estudios. Y a mis hermanos por ser los cómplices de vida y estar cuando los he necesitado.

# 02.

## RESUMEN

El Siglo XXI ha traído consigo, un marcado desarrollo mundial acompañado de un crecimiento poblacional, lo que ha conducido, de cierta manera, a la contaminación del medio ambiente y de los recursos naturales como el agua, el aire y la energía; considerados elementos fundamentales de los que dependen la existencia de los seres vivos y la calidad de vida. En este contexto, los compuestos orgánicos son la principal fuente de contaminación en el agua. Uno de ellos es el fenol, empleado en diferentes actividades industriales como preparación de explosivos, textiles, plásticos, fertilizantes, surfactantes, adhesivos, entre otros. Es así, que este compuesto y sus derivados son considerados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como contaminantes prioritarios, debido a su alta toxicidad para los seres vivos, incluso a bajas concentraciones.

Diferentes procesos han sido empleados en la remoción de fenol en aguas residuales, tales como adsorción, degradación microbiológica y fotocátalisis. Dentro de estos procesos, se considera la adsorción como el proceso más efectivo, sin embargo, su principal problema radica en la disposición del material una vez ha sido saturado con el contaminante. Entre tanto, la degradación microbiológica y la fotocátalisis se han evaluado como procesos aislados, obteniendo altos porcentajes de degradación pero a bajas concentraciones. En este sentido, la presente investigación busca evaluar la degradación de fenol desde solución acuosa combinando los procesos de adsorción-biorremediación y adsorción-fotocátalisis con materiales carbonosos.

Para esto el estudio se desarrolla en cuatro fases que agrupan los procesos de adsorción-biorremediación (Capítulo 3), adsorción-fotocátalisis (Capítulos 4, 5 y 6). El texto presenta en un primer momento, el estudio del efecto de las propiedades texturales de un Carbón Activado (CA) en la degradación de fenol desde solución acuosa, integrando los procesos de adsorción con CA y biorremediación con el hongo *Scenedosporium apiospermum*. Posteriormente, la investigación explora el diseño, construcción y puesta a punto de un fotoreactor para la degradación de fenol con  $\text{TiO}_2$ -P25, por lo que fue necesario parametrizar mediante la regla de Cramer, la fotodegradación de fenol y sus subproductos, para concluir con la evaluación del efecto en la degradación de fenol que tiene un CA empleado como soporte en la inmovilización de  $\text{TiO}_2$ -P25.

Derivado de todo lo anterior, se concluye que en el proceso que integra adsorción-biorremediación existe una sinergia, en donde el CA puede ser empleado como adsorbente en efluentes con alta concentración, permitiendo obtener concentraciones residuales tolerables para el crecimiento del hongo *Scenedosporium apiospermum* y se lleve a cabo la degradación. Por otro lado, en el proceso de adsorción-fotocátalisis, el fotoreactor diseñado con materiales de bajo costo permite evaluar diferentes variables que influyen en la cinética de fotodegradación, obteniendo resultados comparables con equipos comerciales. Igualmente, se deduce que es posible parametrizar con la regla de Cramer, los resultados obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis, con el fin de determinar intermediarios derivados del fenol. Finalmente, la inmovilización de  $\text{TiO}_2$ -P25 en CA permite deducir una sinergia entre el soporte y la actividad de la  $\text{TiO}_2$ -P25, propiciando el aumento de la conversión de fenol.

# 03.

## SUMMARY

The twenty-first century has brought a marked world development accompanied by population growth, which has led, in a certain way, to the contamination of the environment and natural resources such as water, air and energy, considered fundamental elements on which depend the existence of living beings and the quality of life. In this context, organic compounds are the main sources of contamination in water. One of them is phenol, which is used in different industrial activities such as the preparation of explosives, textiles, plastics, fertilizers, surfactants, adhesives, among others. Thus, this compound and its derivatives are considered by the Environmental Protection Agency (EPA) as priority pollutants, due to its high toxicity to living beings, even at low concentrations.

Different processes have been used in the removal of phenol in wastewater, such as adsorption, microbiological degradation and photocatalysis. Within these processes, adsorption is considered the most effective process, however, its main problem lies in the disposition of the material once it has been saturated with the contaminant. Meanwhile, microbiological degradation and photocatalysis have been evaluated as isolated processes, obtaining high percentages of degradation but at low concentrations. In this sense, this investigation seeks to evaluate the degradation of phenol from aqueous solution combining the adsorption-bioremediation and adsorption-photocatalysis processes with carbonaceous materials.

For this, the present investigation is developed in four phases that group the adsorption-bioremediation processes (Chapter 3), adsorption-photocatalysis (Chapters 4, 5 and 6). Thus, the text shows, at first, the study of the effect of the textural properties of an Activated Carbon (AC) on the degradation of phenol from aqueous solution, integrating the adsorption processes with AC and bioremediation with the fungus *Scedosporium apiospermum*. Subsequently, the research explores the design, construction and fine tuning of a photoreactor for the degradation of phenol with  $\text{TiO}_2$ -P25, then it was necessary to parameterize the photodegradation of phenol and its by-products by means of Cramer's rule, to conclude with the evaluation of the effect that has a AC used as support in the immobilization of  $\text{TiO}_2$ -P25 on the degradation of phenol.

According the above, it is concluded that in the process that integrates adsorption-bioremediation there is a synergy, where AC can be used as an adsorbent in effluents with high concentration, allowing to obtain tolerable residual concentrations for the growth of the fungus *Scedosporium apiospermum* and that degradation takes place. On the other hand, in the adsorption-photocatalysis process, the photoreactor designed with low-cost materials made possible to evaluate different variables that influence the photodegradation kinetics, obtaining comparable results with commercial equipment. Likewise, it is possible to parameterize the results obtained by UV-Vis spectroscopy with the Cramer's rule, in order to determine intermediates derived from phenol. Finally, the immobilization of  $\text{TiO}_2$ -P25 in AC permits to deduce a synergy between the support and the activity of the  $\text{TiO}_2$ -P25, allowing to increase the conversion of phenol.





# CONTENIDO

01. AGRADECIMIENTOS
- i 02. RESUMEN
03. SUMMARY
- i 04. LISTA DE FIGURAS
05. LISTA DE TABLAS
- i 06. ESTRUCTURA  
DE LA TESIS

# 04.

## LISTADO FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama esquemático de distribución de poros	2
Figura 1.2. Estructura hexagonal del grafito con geometría trigonal planar dentro de las capas gráficas	2
Figura 1.3. Carácter de algunos grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de carbones activados	3
Figura 1.4. Diagrama de bandas de energía de la TiO <sub>2</sub> : Energía del electrón (E) en función de la distancia desde la superficie al bulk del sólido	4
Figura 1.5. Diagrama de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes	5
Figura 1.6. Celdas primitivas anatasa (a), rutilo (b) y brookita (c)	5
Figura 1.7. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Masa del Fotocatalizador	6
Figura 1.8. Efecto de apantallamiento de las partículas	6
Figura 1.9. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Longitud de Onda	6
Figura 1.10. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Concentración Inicial	6
Figura 1.11. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Temperatura	7
Figura 1.12. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Flujo Radiante	7
Figura 1.13. Propuesta de mecanismo sinérgico (a) CA-TiO <sub>2</sub> (b) TiO <sub>2</sub> sin soporte	9
Figura 1.14. Mecanismo de fotodegradación propuesto en presencia de materiales carbonosos	11
Figura 2.1. Clasificación de isothermas de fisisorción	16
Figura 2.2. Esquema general del análisis termogravimétrico	18
Figura 2.3. Ilustración esquemática de la espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa	18
Figura 2.4. Configuración simplificada de un equipo de DRX (a); Ley de Bragg (b)	20
Figura 2.5. Balance energético de la luz incidente con la muestra	21
Figura 2.6. Configuración simplificada de un detector con arreglo de diodos para HPLC	22
Figura 3.1. Distribución de tamaño de poro CA (QSDFT)	29
Figura 3.2. Histograma de distribución de la mesoporosidad del CA (QSDFT)	29
Figura 3.3. Cinética de adsorción de fenol en CA. (a) Pseudo primer orden (b) Pseudo Segundo orden y (c) Modelo Elovich	30
Figura 3.4. Modelos de Difusión: (a) Difusión intrapartícula (b) Modelo de Boyd	31
Figura 3.5. Isotherma de adsorción de fenol en CA	32
Figura 3.6. Efecto del MMS y CA en la longitud de onda del fenol	33
Figura 3.7. Efecto del MMS en la cantidad adsorbida	33
Figura 3.8. Desorción de fenol en medio acuoso (%)	34
Figura 3.9. DTG – Desorción térmica de fenol del CA a diferentes concentraciones (A) ampliación de 100 - 400 ° C	34
Figura 3.10. Efecto de la masa del CA en la concentración residual de fenol en función del tiempo	35
Figura 3.11. Ensayos de remoción de fenol: adsorción+bioremediación	35
Figura 3.12. Isothermas de nitrógeno en escala semilogarítmica a -196 °C	36
Figura 3.13. Pore Size Distribution QSDFT	36
Figura 4.1. Equipo UV para el secado de gel de uñas	41
Figura 4.2. Circuito electrónico del equipo UV	41
Figura 4.3. Valores de transmitancia para los diferentes tipos de vidrio	42
Figura 4.4. Vista frontal del reactor	43
Figura 4.5. Vista superior del reactor	43
Figura 4.6. Influencia de la masa del catalizador en la velocidad de reacción	44
Figura 4.7. Efecto de la velocidad de agitación	45
Figura 4.8. Influencia de la longitud de onda sobre la velocidad de reacción	45
Figura 4.9. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción	46
Figura 4.10. Determinación de Energía de Activación: Ecuación de Arrhenius	46
Figura 4.11. Parámetros termodinámicos determinados por la ecuación de Henry Eyring	47

Figura 4.12. CFD y modelo de rastreo de partícula: geometría y malla	48
Figura 4.13. Velocidades y trayectorias de las partículas	48
Figura 5.1. Configuración del fotoreactor	53
Figura 5.2. Barridos de fenol e intermediarios	54
Figura 5.3. Seguimiento de la fotodegradación de fenol en función del tiempo por espectrofotometría UV-Vis	58
Figura 5.4. Cinética de fotodegradación de fenol e intermediarios determinada mediante la regla de Cramer	58
Figura 5.5. Mecanismo de degradación de fenol para los compuestos determinados por espectroscopia UV-Vis	59
Figura 5.6. Balance de materia de C en la reacción de fotodegradación de Fenol a partir de los resultados de la regla de Cramer	60
Figura 5.7. Comparación en la determinación de fenol por HPLC y los resultados parametrizados mediante espectroscopia UV-Vis	60
Figura 6.1. Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C	65
Figura 6.2. Porcentaje de impregnación y mesoporosidad: efecto de la impregnación	65
Figura 6.3. Distribución de Tamaño de Poro Kernel rendija/cilíndrico N2 -QSDFT	66
Figura 6.4. Isoterma experimental y ajuste QSDFT Kernel rendija/cilíndrico	66
Figura 6.5. Distribución de Tamaño de Poro Kernel rendija/cilíndrico N2 -QSDFT (Rango Mesoporosidad)	66
Figura 6.6. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C	67
Figura 6.7. Distribución de Tamaño de Poro por método Monte-Carlo CO <sub>2</sub> a 0 °C	67
Figura 6.8. Difractogramas de Rayos X del soporte y muestra impregnadas	68
Figura 6.9. Microscopia electrónica de Barrido: CA (a), 10% TiO <sub>2</sub> /CA magnificación x500 (b) 10% TiO <sub>2</sub> /CA magnificación x20000 (c)	69
Figura 6.10. Espectros UV por reflectancia difusa para el soporte y muestras impregnadas	69
Figura 6.11. Cinética de fotodegradación de fenol	70
Figura 6.12. Eficiencia del fotocatalizador normalizado por % de TiO <sub>2</sub> empleado	70

# 05.

## LISTADO TABLAS

Tabla 1.1. Concentración de fenol en aguas residuales de algunas fuentes industriales	1
Tabla 3.1. Propiedades texturales del CA	29
Tabla 3.2. Comparación de los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo y modelo Elovich	31
Tabla 3.3. Determinación de parámetros del modelo de difusión intrapartícula y modelo de Boyd	32
Tabla 3.4. Parámetros de Langmuir y Freundlich	32
Tabla 3.5. Parámetros texturales determinados mediante adsorción de nitrógeno	36
Tabla 4.1. Parámetros termodinámicos de la reacción de fotodegradación de fenol	47
Tabla 5.1. Absortividades molares ( $\epsilon$ , L/(mol*cm)) a la longitud de máxima absorción de cada compuesto	56
Tabla 5.2. Absorbancias a cada longitud de máxima absorción para la mezcla de la reacción de fotodegradación de fenol	58
Tabla 6.1. Parámetros texturales determinados mediante isotermas de N <sub>2</sub> a -196 °C	66
Tabla 6.2. Análisis de dimensión fractal método FHH	68





# CAPITULO 1

## Introducción

### 1.1 Introducción

El crecimiento industrial ha generado a lo largo de las últimas décadas un aumento de la contaminación del aire y el agua, aspecto que se ha convertido en una preocupación importante para las naciones. Es así, que la comunidad científica ha buscado soluciones sostenibles y ecológicas para remediar los daños hechos hasta el momento, mediante el desarrollo de nuevas tecnologías de descontaminación.

Ahora bien, los países han regularizado mediante normas cada vez más estrictas los rangos de concentración permitidos para diferentes contaminantes. Para ello, se han empleado distintos métodos de descontaminación, tales como los tratamientos biológicos, químicos y físicos<sup>1,2</sup>. Sin embargo, algunos de ellos no resultan ser adecuados en el cumplimiento de la normatividad.

La principal fuente de contaminación en agua son los compuestos orgánicos, dentro los cuales se pueden resaltar los fenólicos, ya que son usados en diferentes actividades tales como explosivos, textiles, plásticos, fertilizantes, surfactantes, adhesivos, caucho, antioxidantes, entre otros<sup>1</sup>. Por esta razón, el fenol y sus derivados representan una problemática medioambiental, es así que la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) ha reglamentado reducir el contenido de fenol en aguas residuales a menos de 1 mg/L debido a su toxicidad y lo ha considerado como un contaminante prioritario<sup>3</sup>.

Las concentraciones de fenol superiores a 2 mg/L generadas desde cualquier fuente industrial<sup>4</sup> (ver Tabla 1.1), son consideradas tóxicas para el medio acuático, mientras que concentraciones entre 10-100 mg/L resultan en la muerte de organismos acuáticos en un periodo de noventa y seis horas<sup>5</sup>. Adicionalmente, el fenol puede causar mal sabor y olor, incluso en bajas concentraciones.

**Tabla 1.1.** Concentración de fenol en aguas residuales de algunas fuentes industriales

Fuente Industrial	Concentración de fenol, mg/L
Refinerías de petróleo	6-500
Plantas petroquímicas	2.8-1220
Otras industrias (farmacéuticas, plásticos, pinturas, maderas, pulpa y papel)	0.1-1600
Hornos de coque	28-3900

Diferentes procesos han sido empleados para la remoción de fenol en aguas residuales, los cuales se pueden clasificar en químicos (electrocoagulación, oxidación, proceso electro-fenton y **foto degradación**), biológicos (degradación enzimática, **degradación microbiológica**), y físicos (extracción con solvente, separación con membrana, filtración, floculación y **adsorción**). Dentro de estos procesos se considera como método efectivo la adsorción, de ahí que el carbón activado (CA) sea extensamente investigado como adsorbente y soporte en catálisis heterogénea, uso que se propone al tener una estructura porosa amorfa (ver Figura 1.1), clasificada según la IUPAC<sup>6</sup> a partir del tamaño de poros: I) Poros > 50 nm: Macroporos; II) Poros 2-50 nm: Mesoporos; y III) Poros < 2 nm: Microporos.

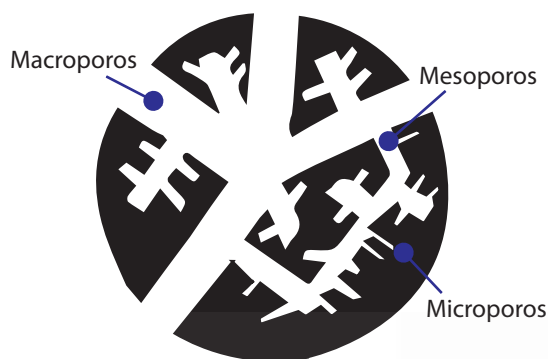


Figura 1.1 Diagrama esquemático de distribución de poros<sup>7</sup>

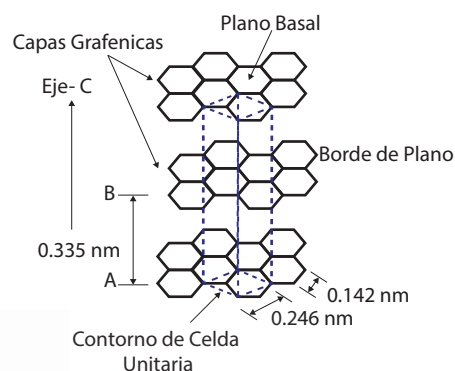
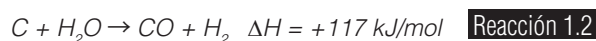
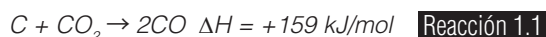


Figura 1.2. Estructura hexagonal del grafito con geometría trigonal planar dentro de las capas grafénicas<sup>8</sup>

Una de las principales ventajas del CA es que tiene una alta área superficial, entre 500 y 3000 m<sup>2</sup>/g, sobre la cual diferentes partículas suelen ser distribuidas e inmovilizadas<sup>9</sup>. Durante el proceso de preparación de CA, la existencia de su porosidad indica que durante la carbonización el precursor no ha pasado por una etapa fluida y su composición química difiere del carbonizado. En resumen, se llevan a cabo dos procesos en la preparación de CA: carbonización y activación, con el objetivo de desarrollar mayor área superficial y diferentes distribuciones de tamaño de poro.

Concretamente, el proceso de carbonización se lleva a cabo a temperaturas menores a 800 °C en ausencia de O<sub>2</sub>, lo que promueve la descomposición de los biopolímeros del precursor como la celulosa. De ahí que se pierden átomos de nitrógeno, oxígeno e hidrógeno como material volátil, mientras que los átomos de carbono, muy reactivos, producen láminas aromáticas con diferentes defectos y pequeñas concentraciones de heteroátomos localizados en los bordes de los planos basales del carbón. Más aún, el carbón logra obtener una estructura gráfica o, al menos, un ordenamiento bidimensional de láminas hexagonales de átomos de carbono denominadas capas de grafeno (ver Figura 1.2). Al respecto, vale la pena mencionar que las condiciones experimentales empleadas en la preparación del CA, como la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la temperatura final, entre otras, están relacionadas con el rendimiento del proceso, pero no tienen un efecto importante en la textura del carbonizado<sup>10</sup>.

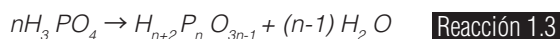
Posterior a la carbonización realizada para la preparación del CA, se lleva a cabo el proceso de activación con gases oxidantes a temperaturas que oscilan entre 800-1000 °C, donde se elimina el carbón desorganizado procedente de la carbonización, para luego desarrollar la porosidad incipiente del carbonizado<sup>11</sup>. En estos casos, los gases activantes más empleados son el dióxido de carbono y el vapor de agua, generando las siguientes reacciones (ver Reacciones 1.1-1.2):





Aunque no existe diferencia significativa entre la activación con dióxido de carbono y vapor de agua, en este último se produce un mayor desarrollo de mesoporosidad. Por tanto, el crecimiento de la porosidad de un carbonizado sometido a activación, está en función del agente activante empleado. En las primeras etapas del proceso, se produce la eliminación de carbón desorganizado, que es más reactivo en comparación al esqueleto de carbono, lo que permite remover compuestos que bloquean parcialmente la porosidad y, por tanto, generar un aumento en el volumen de microporos<sup>10</sup>.

Por otro lado, la activación química se realiza combinando carbonización + activación en un solo paso y suele concebirse con materias primas de origen lignocelulósico<sup>11</sup>. Estas últimas se llevan al tamaño de partícula deseado, mezclándose con una disolución relativamente concentrada, de agente químico deshidratante como  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $KOH$  o  $CaCl_2$ , obteniendo de esta manera diferentes áreas superficiales (596-2492  $m^2/g$ ); distribuciones de poros (0.50-1.27  $cm^3/g$ ); y rendimientos (10-37 %)<sup>12</sup>. La activación con  $H_3PO_4$  y  $ZnCl_2$  es relativamente similar, aunque en la segunda se producen carbones activados más microporosos, debido a que se producen reacciones que causan fragmentación de la celulosa y otros componentes como hemicelulosa y lignina (ver Reacciones 1.3-1.4).



El comportamiento de un CA se puede interpretar en función del área superficial y de la distribución del tamaño de poros, también se hace importante caracterizar la química superficial. La presencia de grupos superficiales se debe a heteroátomos (especialmente oxígeno, hidrógeno y nitrógeno) que están enlazados a la estructura del carbón y que se originan a partir de las características del material precursor, el método de activación y el postratamiento. Así, los grupos oxigenados son los más habituales e importantes (ver Figura 1.3), pues se forman cuando el carbón se expone al aire, en un proceso de quimisorción o un proceso artificial con el empleo de tratamientos con agentes oxidantes. En consecuencia, se incluyen una variedad de grupos superficiales con carácter ácido, básico o neutro, determinando características como acidez, basicidad total, carga superficial y carácter hidrofóbico o hidrofílico<sup>10</sup>.

El CA es, por tanto, un material carbonoso estructurado, poroso y amorfo que puede ser obtenido a partir de residuos agrícolas, cuya versatilidad para desarrollar una superficie porosa, un alto volumen de poros y una variada química superficial, lo ha hecho el método comúnmente empleado en el tratamiento de aguas potables y residuales por su baja toxicidad, estabilidad química y bajo costo<sup>13</sup>.

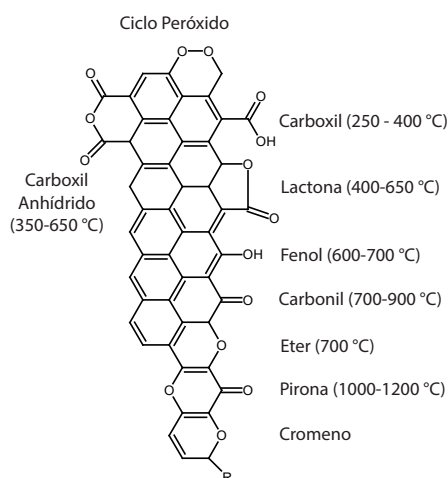


Figura 1.3. Carácter de algunos grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de carbones activados<sup>14</sup>

En los procesos de adsorción la etapa de **regeneración** es de gran importancia, ya que reduce los costes de operación del proceso global y determina la viabilidad del proceso de depuración del efluente residual. Es decir, se busca devolver al material adsorbente su capacidad de adsorción original, eliminando los compuestos adsorbidos en su superficie, pero con la mínima alteración de sus propiedades fisicoquímicas.

Diferentes métodos tales como el tratamiento térmico con solvente, entre otros, se han llevado a cabo para regenerar CA. Sin embargo, no se logran altos porcentajes de eficiencia para retornar las propiedades texturales originales. Durante las dos últimas décadas se ha investigado la degradación de compuestos orgánicos por Microorganismos (MOs), los cuales emplean los contaminantes orgánicos como fuente de carbono; este proceso es conocido como *biorremediación*, que al ser aplicado en la remoción de contaminantes adsorbidos en materiales porosos, se denomina *bioregeneración*. De esta manera, la bioregeneración pretende incrementar la vida útil del CA, con el fin de disminuir costos en los procesos empleados<sup>15-20</sup>.

Sin embargo, los MOs no logran mineralizar totalmente el contaminante, por lo que en este ámbito los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) prometen ser uno de los métodos más eficientes en la remoción de diferentes contaminantes orgánicos presentes en aguas superficiales y subterráneas. Es así que la **fotocatálisis** ha surgido dentro de estos procesos como una metodología emergente, debido a que puede alcanzar la mineralización total de los contaminantes, elimina contaminantes refractarios, permite el tratamiento de contaminantes a muy baja concentración y disminuye la toxicidad de los efluentes<sup>21</sup>.

La fotocatalisis heterogénea puede ser llevada a cabo en varios medios: fase gaseosa, líquidos orgánicos puros o soluciones acuosas; desde los cuales se logra descomponer el proceso en cinco (5) pasos independientes de la misma manera como se evidencia en la catálisis heterogénea (ver Figura 1.4):

1. Transferencia de los reactantes en la fase fluida, a la superficie del sólido
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos
3. Reacción en la fase adsorbida
4. Desorción de los productos
5. Remoción de los productos desde la región interfacial

En la catálisis convencional, el modo de activación es térmico en contraste con la fotocatalisis, donde la activación es fotónica. Es decir, la reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (Paso 3) siendo esta donde ocurren todos los procesos fotoelectrónicos<sup>22</sup>, tales como:

- 3.1. Absorción de los fotones por el sólido
- 3.2. Creación de pares electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos positivos
- 3.3. Reacciones de transferencia de electrones tales como ionosorción, neutralización de cargas, formación de radicales y reacciones superficiales.

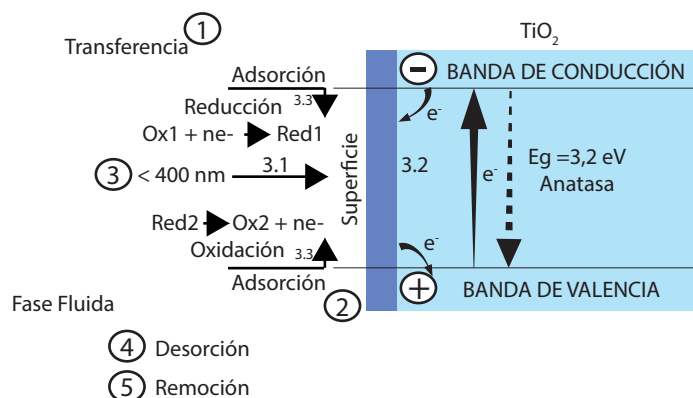


Figura 1.4. Diagrama de bandas de energía de la  $\text{TiO}_2$ : Energía del electrón (E) en función de la distancia desde la superficie al bulk del sólido<sup>22</sup>

Generalmente, en aplicaciones fotocatalíticas el semiconductor se irradia con fotones, los cuales deben suministrar una energía igual o superior a la energía de banda prohibida, con el fin de promover el desplazamiento del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Así pues, se requiere de una cantidad mínima de energía específica para que se lleve a cabo esta transición (ver Figura 1.5); en el caso de materiales aislantes, por ejemplo, se obtienen valores mayores a 4 eV mientras que para materiales semiconductores se tienen valores menores a 3 eV.

Las investigaciones están centradas, en su mayoría, en el desarrollo de fotocatalizadores cada vez más eficientes que lleven a una mineralización completa. El  $\text{TiO}_2$  se ha convertido en uno de los semiconductores más promisorios en el tratamiento de aguas contaminadas, pues presenta las siguientes características:

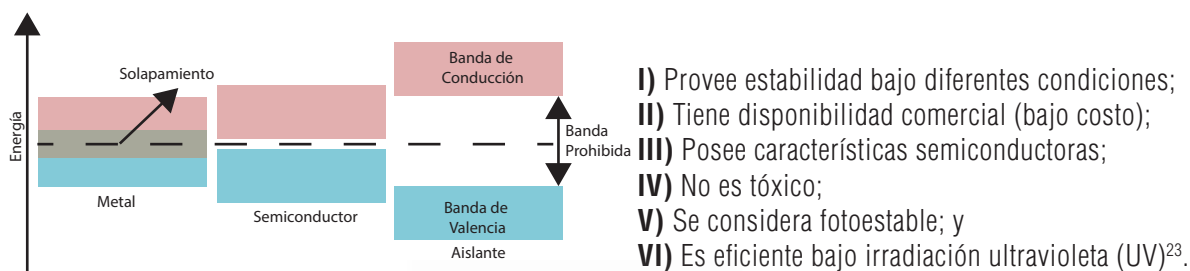


Figura 1.5. Diagrama de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes

Bajo esta perspectiva, el  $\text{TiO}_2$  es un compuesto que presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (ver Figura 1.6). La fase estable es el rutilo, mientras las fases anatasa y brookita son metaestables, no obstante, esta última es raramente reportada como fotocatalizador debido a su dificultad en la síntesis. Dicho esto, la anatasa es quien muestra la mayor actividad fotocatalítica en comparación a los otros polimorfos, determinada por su estructura, el tamaño de cristal, el área superficial específica, la estructura de poro y la alta capacidad superficial de adsorción de grupos hidroxilo<sup>24</sup>. Adicionalmente, la capacidad del fotocatalizador para absorber fotones es importante, encontrando que la fase anatasa (3.2 eV) presenta una menor capacidad de absorbancia en comparación al rutilo (3.0 eV), a razón de su mayor valor de banda prohibida<sup>25</sup>.

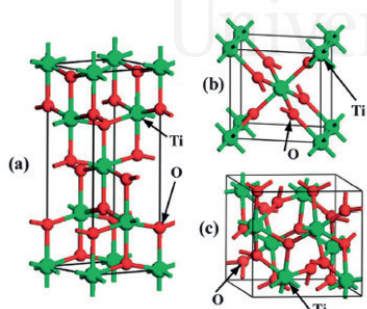
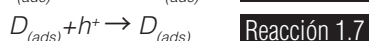
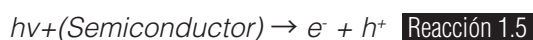


Figura 1.6. Celdas primitivas anatasa (a), rutilo (b) y brookita (c)<sup>26</sup>

Sumado a lo anterior, otra característica importante en un proceso fotocatalítico es la vida media de los fotoelectrones y electrohuecos, que para la fase anatasa es mayor en comparación al rutilo, incrementando la probabilidad de que especies fotoinducidas participen en reacciones químicas superficiales<sup>26</sup>. Cuando este tipo de reacciones se realizan en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea dependiendo del potencial redox de cada adsorbato. Bajo estas condiciones, se lleva a cabo una transferencia de electrones hacia moléculasceptoras, mientras los fotohuecos positivos son transferidos a moléculas donoras (ver Reacciones 1.5-1.7). En resumen, lo que sucede es una transferencia de electrones hacia moléculasceptoras, mientras que los fotohuecos positivos son transferidos a moléculas donantes<sup>27</sup>.





De forma similar, en la fotocatalisis heterogénea se presentan diferentes variables que gobiernan la cinética de la reacción, entre las cuales se pueden considerar seis (6) aspectos a incorporar implícitamente en los diseños experimentales del tema en cuestión:

- **MASA DEL CATALIZADOR:** se ha propuesto que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa ( $m$ ) del catalizador, indicando un verdadero régimen heterogéneo. Sin embargo, para un valor determinado de  $m$ , el régimen se nivela y se independiza dependiendo de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotoreactor (ver Figura 1.7). Este límite corresponde a la masa optima ( $m_{opt}$ ), es decir, la cantidad de masa máxima del fotocatalizador en que toda la superficie está totalmente iluminada; cuando se supera este valor, ocurre un efecto de apantallamiento de las partículas (ver Figura 1.8) enmascarando parte de la superficie fotosensible<sup>22,28</sup>.

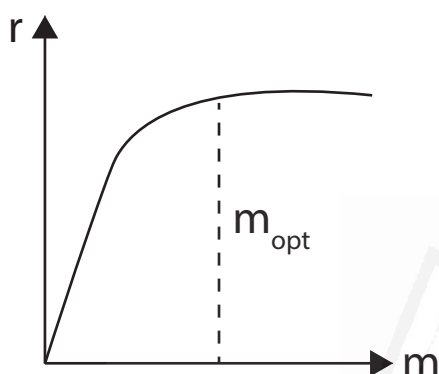


Figura 1.7. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Masa del Fotocatalizador



Figura 1.8. Efecto de apantallamiento de las partículas

- **LONGITUD DE ONDA:** la velocidad de reacción en función de la longitud de onda está relacionada con el espectro de absorción del catalizador, con un valor máximo que corresponde a la energía de banda gap (ver Figura 1.9). En este parámetro, también es importante contemplar si el contaminante absorbe o no absorbe luz con el fin de tener en cuenta el efecto de la fotólisis<sup>28</sup>.

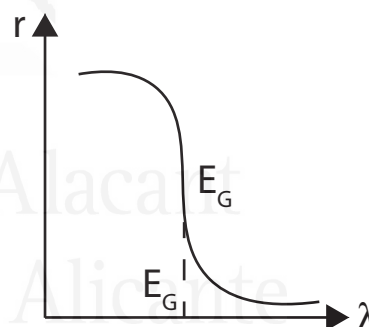


Figura 1.9. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Longitud de Onda

- **CONCENTRACIÓN INICIAL:** la velocidad de reacción en este caso varía proporcionalmente en relación al grado de cubrimiento de los reactantes  $\theta$ , siguiendo un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que garantiza un verdadero régimen heterogéneo (ver Figura 1.10)<sup>22,27,29</sup>.

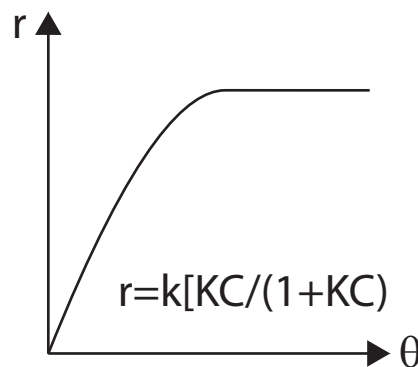


Figura 1.10. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Concentración Inicial

■ **TEMPERATURA (T):** una ventaja de la fotocatalisis heterogénea es que no se requiere calentar el sistema, ya que funciona bien en rangos de temperatura ambiente. La energía de activación ( $E_a$ ) aparente suele ser pequeña a temperaturas entre  $20\text{ °C} \leq T \leq 0\text{ °C}$ , indicando que la T puede ser un parámetro secundario. Sin embargo, a temperaturas muy bajas ( $-40\text{ °C} \leq T \leq 0\text{ °C}$ ) la actividad disminuye y la  $E_a$  se hace positiva, tendiente al calor de adsorción de un producto final que se convierte en inhibidor, mientras que para temperaturas elevadas ( $T \geq 80\text{ °C}$ ) la actividad disminuye y la  $E_a$  se hace negativa, desfavoreciendo la adsorción exotérmica del reactivo (ver Figura 1.11)<sup>22,29</sup>.

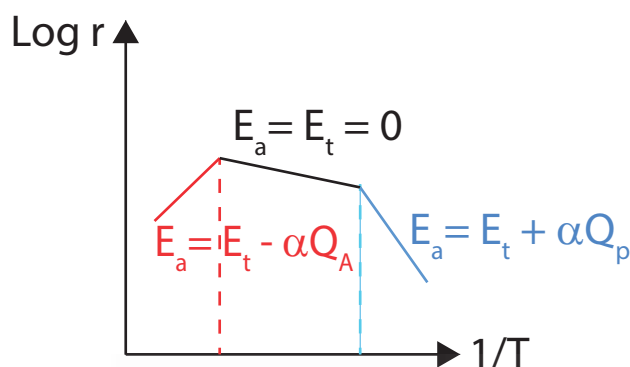


Figura 1.11. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Temperatura

■ **FLUJO RADIANTE:** también se ha evidenciado que en las reacciones fotocatalíticas, la velocidad de reacción es directamente proporcional al flujo radiante (ver Figura 1.12), lo que confirma la naturaleza fotoinducida de la activación, en donde participan cargas eléctricas ( $e^-$  y  $h^+$ ). Pero alcanzado cierto valor, la velocidad de reacción se hace directamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad de flujo radiante, indicando una mayor velocidad de formación de pares electrón-hueco en comparación a la velocidad fotocatalítica, lo que podría resultar favoreciendo la recombinación electrón-hueco, un hecho contradictorio, pues el propósito del diseño experimental es hacer uso óptimo de la energía lumínica, que corresponde, en este caso, al comportamiento directamente proporcional entre la velocidad de reacción y el flujo radiante.

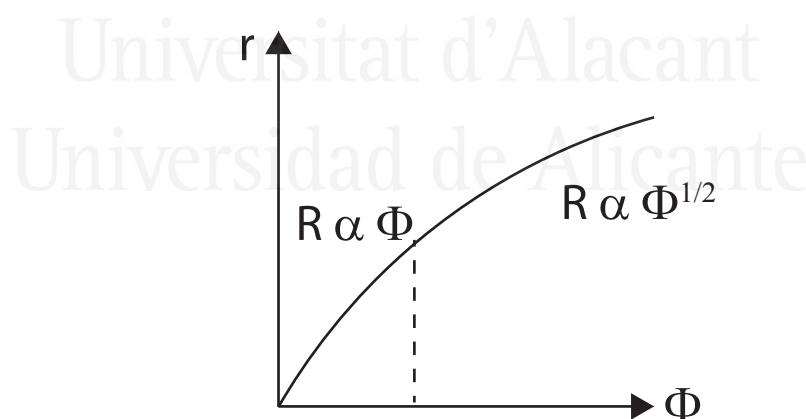


Figura 1.12. Influencia de parámetros físicos que gobiernan la cinética: Flujo Radiante

■ **RENDIMIENTO CUÁNTICO:** este último parámetro que gobierna la cinética de la reacción, está definido como la relación de la velocidad de esta última en moléculas convertidas por segundo, con el flujo fotónico incidente eficiente en fotones por segundo. Esta relación está directamente relacionada con la eficiencia instantánea de un sistema fotocatalítico y puede variar según: naturaleza del catalizador, condiciones experimentales y naturaleza de la reacción considerada. La importancia de este parámetro permite comparar la actividad de diferentes catalizadores para la misma reacción, estimar la factibilidad relativa de las diferentes reacciones y determinar el rendimiento energético<sup>22</sup>.

Teniendo en cuenta los parámetros anteriormente descritos y considerando el proceso de una reacción fotocatalítica heterogénea, el principal inconveniente que se presenta es la baja área superficial del  $\text{TiO}_2$ , lo que se traduce en una baja actividad fotocatalítica. Para ello, investigadores del área han empleado diferentes métodos como el dopaje con metales de transición o iones metálicos, la sensibilización superficial de colorantes, el diseño de fotocatalizadores nanoestructurados híbridos, la síntesis de semiconductores porosos y la inmovilización en soportes porosos. Estos últimos, pretenden conseguir más sitios activos por unidad de área, es decir, una mayor velocidad de reacción fotocatalítica<sup>30</sup>.

De esta forma, ha surgido un particular interés en el uso de materiales porosos para la optimización de la disposición del catalizador. Para tal fin, algunos estudios han empleado materiales porosos bajo la hipótesis que ofrecen grandes ventajas, basadas en su alta área superficial, su distribución de poros heterogénea y homogénea, sus diferentes tamaños de partícula, su excelente dispersión y su confinamiento espacial de nanopartículas fotoactivas<sup>31</sup>, planteando como resultado que este tipo de características mejoran la transferencia de reactivos y productos, pues dispone de un gran número de sitios activos<sup>32</sup>.

Generalmente se emplea como fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  cristalino, pero también Ti contenido en materiales nanoporosos como: Ti-SBA-15<sup>33</sup>, Ti-MCM-41<sup>34</sup>, Ti-MCM-48<sup>35</sup>, Zeolita<sup>36</sup>, TS-136, Arcillas<sup>37</sup>, entre otros. En estos casos, la manera de sintetizar este tipo de fotocatalizadores con centros activos, se fundamenta en depositar la Titania en la superficie posterior a la síntesis de los soportes, mediante métodos post-síntesis como el método sol-gel catalizado por ácido<sup>38</sup>, deposición química de vapor<sup>39</sup>, la hidrólisis interna o la deposición multipaso<sup>40</sup>, con los cuales se han obtenido concentraciones de Titania en un rango del 3 al 80 %.

En la fabricación de estos materiales compuestos con sólidos porosos que incorporan  $\text{TiO}_2$ , se ha evidenciado varios efectos de mejora en las reacciones fotocatalíticas, principalmente en tres aspectos: **I)** Una mayor absorción de luz debido a la captura dentro de la estructura porosa; **II)** Una mejor formación de partículas ultrafinas de  $\text{TiO}_2$  con alta proporción para reducir especies portadoras de carga; y **III)** Áreas superficiales mayores con respecto a la  $\text{TiO}_2$ , permitiendo altas densidades superficiales de sitios activos y por tanto, altos rendimientos fotocatalíticos en la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa.

Aun así, dentro de los parámetros limitantes del diseño de reactores fotocatalíticos, los soportes son aspectos que aún se encuentran en investigación, ya que los fotocatalizadores más activos son partículas del orden de 5 a 60 nm ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25 p.e  $\approx 21$  nm), mientras que los soportes poseen un tamaño de partícula de MCM-41 (100  $\mu\text{m}$ ), SBA-15 (< 150  $\mu\text{m}$ ) y MCM-48 (150  $\mu\text{m}$ ); razón por la cual, se hace difícil separar los fotocatalizadores desde la solución, especialmente en sistemas a gran escala donde las partículas quedan suspendidas, aumentando la probabilidad de penetrar los filtros y de obstruir las membranas, hecho que sin duda elevaría los costos de recuperación de los fotocatalizadores.

De modo similar, en los procesos de catálisis heterogénea los materiales de carbono han sido empleados como adsorbentes<sup>41</sup>, soportes catalíticos<sup>42</sup> o incluso como catalizadores por sí mismos, lo que ha conducido a rediseñar el empleo de diferentes formas convencionales como el **negro de carbón**, el **grafito**, los materiales grafitizados o el **carbón activado**, los cuales poseen propiedades que los hacen importantes objetos de estudio, como por ejemplo, la estabilidad en medio ácido y básico, la química superficial, los parámetros texturales y las propiedades adsorbentes, mecánicas y eléctricas. Recientes investigaciones han demostrado el aumento en la respuesta fotocatalítica de sistemas Carbón/ $\text{TiO}_2$  atribuido a factores individuales y colectivos, que se asocian a la absorción de luz visible, a los parámetros texturales y a los efectos electrónicos interfaciales.

El desempeño fotocatalítico del carbón dopado con  $\text{TiO}_2$  o material híbrido  $\text{C}/\text{TiO}_2$ , ha sido explorado para la variedad de fuentes de carbón mencionadas con anterioridad, en diversas formas y morfologías; usando diferentes rutas de síntesis y modos de preparación tanto para los componentes del material (variando precursores de Titania y carbón), como para el catalizador (mezcla mecánica, recubrimiento por impregnación líquida, proceso hidrotérmico, deposición química de vapor, entre otros)<sup>7</sup>.

Es así como algunos investigadores han planteado el uso del CA como soporte fotocatalítico a razón de su alta área superficial, en la cual las partículas de  $\text{TiO}_2$  pueden ser distribuidas e inmovilizadas. Para este propósito, diferentes técnicas se han llevado a cabo, como por ejemplo: mezcla mecánica<sup>43</sup>, suspensiones acuosas<sup>44</sup>, técnicas hidrotérmicas<sup>45</sup> o deposición química de vapor<sup>46</sup>.

Los resultados obtenidos de la relación  $\text{CA-TiO}_2$  demuestran que se producen mejoras en la actividad fotocatalítica en comparación al  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25), en teoría por la porosidad del soporte que proporciona una alta capacidad de adsorción y un camino para las especies reaccionantes hacia las partículas del  $\text{TiO}_2$ . De esta manera, se observa un efecto sinérgico entre ambas fases en los procesos de fotodegradación, justificado desde las interacciones débiles entre el  $\text{TiO}_2$  y el soporte; en otras palabras, la actividad fotocatalítica está en función de la naturaleza y proporción de la matriz carbonosa. De hecho, se ha encontrado que la incorporación de una matriz carbonosa tiene un efecto positivo no solo en la actividad, donde determina la velocidad de reacción y la eficiencia de degradación de los contaminantes, sino también en el mecanismo preferencial seguido por las reacciones de oxidación, y en el grado de mineralización alcanzado en la reacción<sup>47</sup>.

En este sentido, la propuesta de mecanismo sinérgico  $\text{CA-TiO}_2$  plantea que el proceso se da por una adsorción preferencial y concentración superficial del contaminante en la porosidad del carbón, seguida por una transferencia espontánea desde el soporte a la superficie del  $\text{TiO}_2$ , donde es rápidamente descompuesto a causa del gradiente de concentración entre las dos fases sólidas (ver Figura 1.13)<sup>48</sup>. Adicionalmente, en la adsorción/desorción del contaminante estudiado, se espera que los intermediarios de degradación también sean adsorbidos/desorbidos de la matriz porosa.

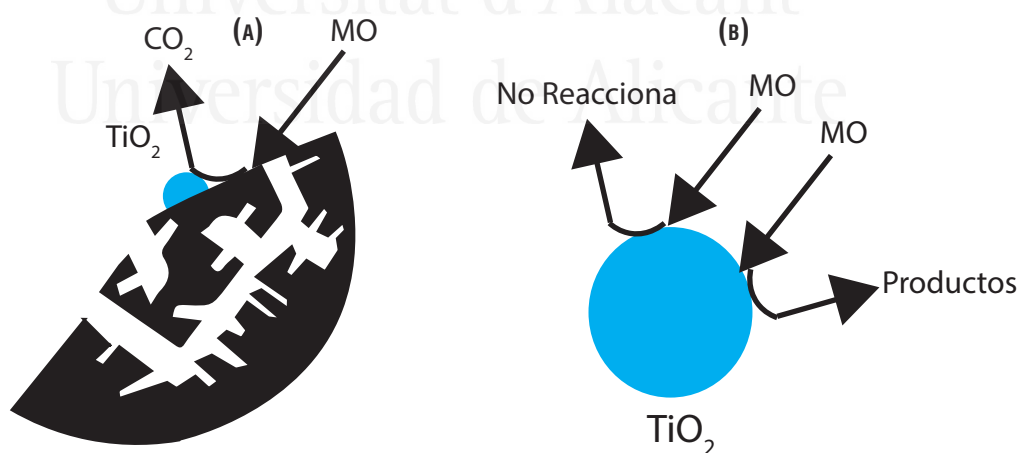


Figura 1.13. Propuesta de mecanismo sinérgico (a)  $\text{CA-TiO}_2$  (b)  $\text{TiO}_2$  sin soporte<sup>7</sup>

De ahí que el factor sinérgico ha sido definido como la relación entre la constante de velocidad aparente de las reacciones de fotoconversión cuando es empleado  $\text{TiO}_2$ -soportado (CA) o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. Sin embargo, la conversión observada no dependerá únicamente del catalizador y el contaminante, sino además, de otros parámetros que gobiernan la velocidad de reacción y el rendimiento (la geometría del fotoreactor, la fuente de iluminación o la estructura química del contaminante); y de algunos que dependen de la naturaleza del carbón, la concentración de  $\text{TiO}_2$  en el carbón, la ruta escogida para depositar  $\text{TiO}_2$  en los poros y la porosidad del carbón adsorbente.

Particularmente, se ha propuesto que en la degradación de fenol donde se producen diferentes productos intermediarios, estos fueron mejor detectados en el sistema CA- $\text{TiO}_2$  en comparación al  $\text{TiO}_2$ <sup>49</sup>. Por ende, se puede decir que el CA presenta óptimas propiedades como soporte fotocatalítico, pues es inerte, económico, de fácil fabricación y con excelente potencial comercial.

Así mismo, se ha demostrado que los carbones activados presentan una actividad autofotoquímica bajo irradiación UV en ausencia de semiconductores. Para ilustrar, se encontró un aumento en la fotooxidación de fenol en solución acuosa a partir de la comparación de la reacción fotolítica y la fotodegradación empleando  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  inmovilizado en CA. Los resultados indican que, más allá del efecto sinérgico del sistema CA- $\text{TiO}_2$ , el CA presenta por sí solo propiedades fotocatalíticas<sup>49</sup>.

A esto, se suman los resultados de investigaciones posteriores donde se logra validar que el CA, al ser irradiado con UV en disolución de fenol, produjo un aumento en la velocidad de desaparición del agente contaminante, en comparación con la eliminación vía adsorción. Esto, con un posterior seguimiento de la reacción de fotodegradación, confirma su comportamiento fotocatalítico, descartando contribuciones debidas a procesos de fotólisis y adsorción<sup>23</sup>.

Por otro lado, se encontró que para algunos CA se logra obtener pseudorendimientos cuánticos mayores, en comparación a procesos de fotólisis, lo que sugiere la existencia de interacciones entre la superficie del CA y los fotones, en respuesta al efecto sinérgico observado. A su vez, se establece la existencia de transferencia de carga entre el soporte y el semiconductor determinado en estudios fotoelectroquímicos<sup>50</sup>.

Aun así, es importante mencionar que no todos los CA presentan actividad fotocatalítica, lo cual demuestra que no se trata de una característica general, sino de un comportamiento relacionado con las características fisicoquímicas del material. Al respecto, aplicando la técnica de resonancia paramagnética electrónica, se determinó la generación de especies radicalarias, esto a partir de la formación de radical hidroxilo, e incluso radicales superóxido, por irradiación con luz visible-UV en medio acuoso<sup>51</sup>.

El mecanismo que se ha propuesto entonces, si bien aún requiere de estudios adicionales para comprender y validar las hipótesis planteadas en torno al proceso de fotooxidación, se concibe a razón de que una fracción del flujo de radiación incidente en el carbón, provoca la generación de portadores de carga que se difunden a través de las capas grafénicas hasta alcanzar la superficie para dar lugar a la formación de radicales (ver Figura 1.14), lo cual también puede ocurrir en presencia de cenizas, material que aumenta la eficiencia del proceso fotocatalítico<sup>51</sup>.



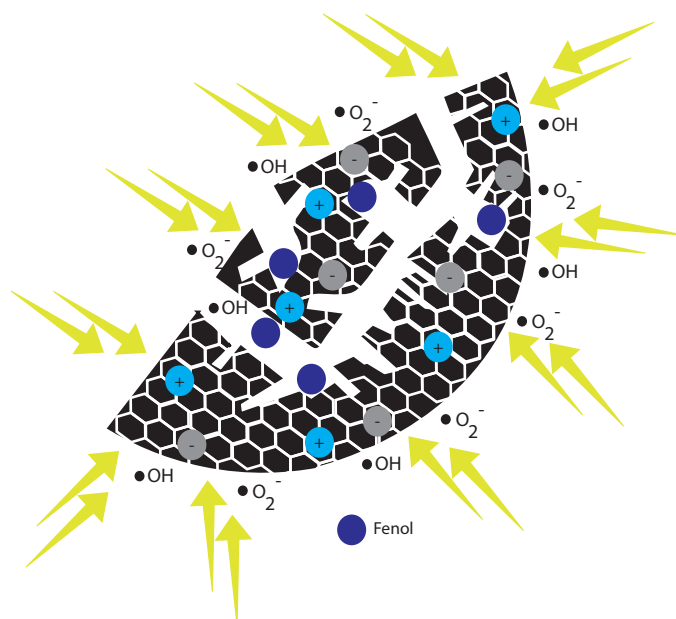


Figura 1.14. Mecanismo de fotodegradación propuesto en presencia de materiales carbonosos

## 1.2 Objetivos

*CON LO ANTERIORMENTE EXPUESTO, LA PRESENTE TESIS DOCTORAL TIENE COMO OBJETIVO GENERAL EVALUAR LA DEGRADACIÓN DE FENOL DESDE SOLUCIÓN ACUOSA COMBINANDO PROCESOS DE ADSORCIÓN-BIORREMEDIACIÓN Y ADSORCIÓN-FOTOCATÁLISIS CON MATERIALES CARBONOSOS*

- Estudiar el efecto de las propiedades texturales de un carbón activado en la degradación de fenol desde solución acuosa integrando adsorción-biorremediación.
- Diseñar, construir y poner a punto un fotoreactor para la degradación de fenol con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .
- Parametrizar mediante la regla de Cramer la degradación de fenol y sus subproductos en un proceso fotocatalítico con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .
- Estudiar el efecto en la degradación de fenol que tiene un carbón activado obtenido a partir de hueso de palma africana, empleado como soporte en la inmovilización de  $\text{TiO}_2$ .

## 1.3 Referencias

- (1) Raza, W.; Lee, J.; Raza, N.; Luo, Y.; Kim, K. H.; Yang, J. Removal of Phenolic Compounds from Industrial Waste Water Based on Membrane-Based Technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry March 25, **2019**, pp 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024>.
- (2) Rajasulochana, P.; Preethy, V. Comparison on Efficiency of Various Techniques in Treatment of Waste and Sewage Water – A Comprehensive Review. *Resour. Technol.* **2016**, 2 (4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.09.004>.
- (3) of Science, O. *Priority Pollutant List*.
- (4) Mohammadi, S.; Kargari, A.; Sanaeepur, H.; Abbassian, K.; Najafi, A.; Mofarrah, E. Phenol Removal from Industrial Wastewaters: A Short Review. *Desalin. Water Treat.* **2015**, 53 (8), 2215–2234. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883327>.
- (5) Duan, W.; Meng, F.; Cui, H.; Lin, Y.; Wang, G.; Wu, J. Ecotoxicity of Phenol and Cresols to Aquatic Organisms: A Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Academic Press August 15, **2018**, pp 441–456. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.089>.
- (6) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. IUPAC Technical Report Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem* **2015**, aop. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (7) Leary, R.; Westwood, A. Carbonaceous Nanomaterials for the Enhancement of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Carbon*. Pergamon March 1, 2011, pp 741–772. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.010>.
- (8) Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Activated Carbon (Origins). In *Activated Carbon*; Elsevier, 2006; pp 13–86. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-044463-5/50016-9>.
- (9) Lam, E.; Luong, J. H. T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. **2014**. <https://doi.org/10.1021/cs5008393>.
- (10) Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; Elsevier Ltd, **2006**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>.
- (11) Canales-Flores, R. A.; Prieto-García, F. Activation Methods of Carbonaceous Materials Obtained from Agricultural Waste. *Chem. Biodivers.* **2016**, 13 (3), 261–268. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201500039>.
- (12) Lim, W. C.; Srinivasakannan, C.; Balasubramanian, N. Activation of Palm Shells by Phosphoric Acid Impregnation for High Yielding Activated Carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 88 (2), 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>.
- (13) Hassani, A.; Khataee, A. R. Activated Carbon Fiber for Environmental Protection. In *Activated Carbon Fiber and Textiles*; Elsevier Inc., **2017**; pp 245–280. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00010-9>.
- (14) Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon N. Y.* **1999**, 37 (9), 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9).
- (15) He, W.; Lü, G.; Cui, J.; Wu, L.; Liao, L. Regeneration of Spent Activated Carbon by Yeast and Chemical Method. *Chinese J. Chem. Eng.* **2012**, 20 (4), 659–664. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60232-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60232-2).
- (16) Lee, K. M.; Lim, P. E. Bioregeneration of Powdered Activated Carbon in the Treatment of Alkyl-Substituted Phenolic Compounds in Simultaneous Adsorption and Biodegradation Processes. *Chemosphere* **2005**, 58 (4), 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.027>.
- (17) Kew, S. L.; Adnan, R.; Lim, P. E.; Seng, C. E. Bioregeneration of Cresol-Loaded Granular Activated Carbon Using Immobilized Biomass: Effects of Operational Factors and Chemical Structure of Cresol Isomers. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, 63, 386–395. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.039>.
- (18) Lin, Y.-H. Adsorption and Biodegradation of 2-Chlorophenol by Mixed Culture Using Activated Carbon as a Supporting Medium-Reactor Performance and Model Verification. *Appl. Water Sci.* **2016**, 1–17. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0522-0>.
- (19) Oh, W. Da; Lim, P. E.; Seng, C. E.; Sujari, A. N. A. Bioregeneration of Granular Activated Carbon in Simultaneous Adsorption and Biodegradation of Chlorophenols. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102 (20), 9497–9502. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.107>.
- (20) Oh, W.-D.; Lim, P.-E.; Leong, K.-Y.; Yong, S.-L.; Yin, H. Bioregeneration of Granular Activated Carbon Loaded with Binary Mixture of Phenol and 4-Chlorophenol. *Desalin. Water Treat.* **2016**, 57 (43), 20476–20482. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1107857>.
- (21) Subramonian, W.; Wu, T. Y.; Chai, S. P. Photocatalytic Degradation of Industrial Pulp and Paper Mill Effluent Using Synthesized Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>: Treatment Efficiency and Characterizations of Reused Photocatalyst. *J. Environ. Manage.* **2017**, 187, 298–310. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.024>.
- (22) Herrmann, J. M. Fundamentals and Misconceptions in Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, 216 (2–3), 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.015>.
- (23) Velasco, L. F.; Fonseca, I. M.; Parra, J. B.; Lima, J. C.; Ania, C. O. Photochemical Behaviour of Activated Carbons under UV Irradiation. In *Carbon*; Pergamon, **2012**; Vol. 50, pp 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.042>.
- (24) Yu, J.; Yu, J. C.; Leung, M. K. P.; Ho, W.; Cheng, B.; Zhao, X.; Zhao, J. Effects of Acidic and Basic Hydrolysis Catalysts on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous Titania. *J. Catal.* **2003**, 217 (1), 69–78. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00034-4).
- (25) Jardim, A. A. M. L. F.; Bacani, R.; Gonçalves, N. S.; Fantini, M. C. A.; Martins, T. S. SBA-15/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: II. Direct and Post-Synthesis Using Acetylacetone. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, 239, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.009>.
- (26) Zhang, J.; Zhou, P.; Liu, J.; Yu, J. New Understanding of the Difference of Photocatalytic Activity among Anatase, Rutile and Brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (38), 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>.
- (27) Herrmann, J. M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal. Today* **1999**, 53 (1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).

- (28) Duraiswami, D.; Revathi, S. *Photocatalytic Degradation of Trazine Dye Using TiO<sub>2</sub> Catalyst: Salt Effect and Kinetic Studies Conversion of Bio-Glycerol into Other Value Added Products View Project Photocatalytic Degradation View Project*; **2007**.
- (29) Barka, N.; Bakas, I.; Qourzal, S.; Assabbane, A.; Ait-Ichou, Y. Degradation of Phenol in Water by Titanium Dioxide Photocatalysis. *Orient. J. Chem.* **2013**, 29 (3), 1055–1060. <https://doi.org/10.13005/ojc/290328>.
- (30) Li, G.; Zhao, X. S. Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium-Containing Mesoporous SBA-15. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (10), 3569–3573. <https://doi.org/10.1021/ie0514253>.
- (31) Wee, L. H.; Meledina, M.; Turner, S.; Custers, K.; Kerkhofs, S.; Sree, S. P.; Gobechiya, E.; Kirschhock, C. E. A.; Van Tendeloo, G.; Martens, J. A. Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Coating on Porous COK-12 Platelets as Highly Active and Reusable Photocatalysts. *RSC Adv.* **2016**, 6 (52), 46678–46685. <https://doi.org/10.1039/c6ra06141a>.
- (32) Ramorawi, N. O.; Ndungu, P. G. Photo-Catalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Supported on MWCNTs, SBA-15 and Silica-Coated MWCNTs Nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, 10 (1). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1137-3>.
- (33) Olejnik, T.; Pasieczna-Patkowska, S.; Lesiuk, A.; Ryczkowski, J. Phenol and Methylene Blue Photodegradation over Ti/SBA-15 Materials under Uv Light. *Polish J. Chem. Technol.* **2016**, 18 (3), 30–38. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0045>.
- (34) Van Grieken, R.; Aguado, J.; López-Muoz, M. J.; Marugán, J. Synthesis of Size-Controlled Silica-Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, 148 (1–3), 315–322. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00058-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00058-8).
- (35) Peng, R.; Lin, C.; Baltusaitis, J.; Wu, C. M.; Dimitrijevic, N. M.; Rajh, T.; May, S.; Koodali, R. T. Insight into Band Positions and Inter-Particle Electron Transfer Dynamics between CdS Nanoclusters and Spatially Isolated TiO<sub>2</sub> Dispersed in Cubic MCM-48 Mesoporous Materials: A Highly Efficient System for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (5), 2048–2061. <https://doi.org/10.1039/c3cp52801d>.
- (36) Yener, H. B.; Yilmaz, M.; Deliismail; Özkan, S. F.; Helvacı. Clinoptilolite Supported Rutile TiO<sub>2</sub> Composites: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity on the Degradation of Terephthalic Acid. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, 173, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.010>.
- (37) Belver, C.; Bedia, J.; Rodríguez, J. J. Zr-Doped TiO<sub>2</sub> Supported on Delaminated Clay Materials for Solar Photocatalytic Treatment of Emerging Pollutants. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 322 (Pt A), 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.028>.
- (38) Silva, C. G.; Faria, J. L. Effect of Key Operational Parameters on the Photocatalytic Oxidation of Phenol by Nanocrystalline Sol-Gel TiO<sub>2</sub> under UV Irradiation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, 305 (1–2), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.015>.
- (39) Zhan, W.; Yao, J.; Xiao, Z.; Guo, Y.; Wang, Y.; Guo, Y.; Lu, G. Catalytic Performance of Ti-SBA-15 Prepared by Chemical Vapor Deposition for Propylene Epoxidation: The Effects of SBA-15 Support and Silylation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 183, 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.038>.
- (40) De Witte, K.; Meynen, V.; Mertens, M.; Lebedev, O. I.; Van Tendeloo, G.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Vansant, E. F.; Cool, P. Multi-Step Loading of Titania on Mesoporous Silica: Influence of the Morphology and the Porosity on the Catalytic Degradation of Aqueous Pollutants and VOCs. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.015>.
- (41) Húmpola, P.; Odetti, H.; Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo, L. Activated Carbons Obtained from Agro-Industrial Waste: Textural Analysis and Adsorption Environmental Pollutants. *Adsorption* **2016**, 22 (1), 23–31. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9728-y>.
- (42) Niu, B.; Lu, F.; Zhang, H. Y.; Zhang, Y.; Zhao, J. Synthesis of Nitriles from Aerobic Oxidation of Amines Catalyzed by Ruthenium Supported on Activated Carbon. *Chem. Lett.* **2017**, 46 (3), 330–333. <https://doi.org/10.1246/cl.160989>.
- (43) Araña, J.; Doña-Rodríguez, J. M.; Tello Rendón, E.; Garriga I Cabo, C.; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J. A.; Pérez-Peña, J.; Colón, G.; Navío, J. A. TiO<sub>2</sub> Activation by Using Activated Carbon as a Support: Part I. Surface Characterisation and Decantability Study. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, 44 (2), 161–172. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00107-3).
- (44) Araña, J.; Doña Rodríguez, J. M.; González Díaz, O.; Herrera Melián, J. A.; Pérez Peña, J. The Effect of Modifying TiO<sub>2</sub> on Catechol and Resorcinol Photocatalytic Degradation. *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME* **2007**, 129 (1), 80–86. <https://doi.org/10.1115/1.2391225>.
- (45) Liu, S. X.; Chen, X. Y.; Chen, X. A TiO<sub>2</sub>/AC Composite Photocatalyst with High Activity and Easy Separation Prepared by a Hydrothermal Method. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 143 (1–2), 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.026>.
- (46) Zhang, X.; Zhou, M.; Lei, L. TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Deposition by MOCVD on Activated Carbon. *Carbon N. Y.* **2006**, 44 (2), 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.033>.
- (47) Tryba, B. Increase of the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Carbon and Iron Modifications. *Int. J. Photoenergy* **2008**, 2008. <https://doi.org/10.1155/2008/721824>.
- (48) Minero, C.; Catozzo, F.; Pelizzetti, E. Role of Adsorption in Photocatalyzed Reactions of Organic Molecules in Aqueous Titania Suspensions. *Langmuir* **1992**, 8 (2), 481–486. <https://doi.org/10.1021/la00038a029>.
- (49) Velasco, L. F.; Parra, J. B.; Ania, C. O. Role of Activated Carbon Features on the Photocatalytic Degradation of Phenol. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256 (17), 5254–5258. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.113>.
- (50) Haro, M.; Velasco, L. F.; Ania, C. O. Carbon-Mediated Photoinduced Reactions as a Key Factor in the Photocatalytic Performance of C/TiO<sub>2</sub>. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2 (11), 2264–2272. <https://doi.org/10.1039/c2cy20270k>.
- (51) Velasco, L. F.; Maurino, V.; Laurenti, E.; Fonseca, I. M.; Lima, J. C.; Ania, C. O. Photoinduced Reactions Occurring on Activated Carbons. A Combined Photooxidation and ESR Study. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 452, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.033>.

# CAPITULO 2

## Métodos y técnicas experimentales

### 2.1. Técnicas de caracterización

#### 2.1.1 Análisis textural. Adsorción de gases

##### 2.1.1.1 Fundamentos

La adsorción de gases es la técnica comúnmente empleada en la caracterización de materiales porosos. El método se basa en el cálculo de la cantidad de gas adsorbida por el carbón activado, mediante diferenciales de presión en volumen constante, calibrado y a temperatura conocida.

Las isothermas de adsorción se definen como la variación de la cantidad adsorbida, expresada en  $\text{cm}^3/\text{g}$ , con la presión relativa de adsorbato a temperatura constante. Las formas de las isothermas (ver Figura 2.1) proporcionan una aproximación del mecanismo de adsorción que está ocurriendo, siendo estas clasificadas según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) en seis tipos<sup>1</sup>:

- **Tipo I** Características de procesos en los que se llenan los microporos: Tipo (a) son isothermas dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos. Tipo (b) son dadas por materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en una gama más amplia, incluyendo microporos más anchos y mesoporos posiblemente estrechos.
- **Tipo II** Es característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos.
- **Tipo III** Es característica de procesos de adsorción en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil.
- **Tipo IV** Se caracterizan por la presencia de ciclos de histéresis a presiones relativas medias, en las que comienza la condensación capilar en mesoporos. A su vez, estas se encuentran clasificadas según los ciclos de histéresis.
- **Tipo V** Aunque son poco comunes, este tipo de isothermas presentan baja afinidad entre el adsorbente-adsorbato; así mismo, presentan histéresis.
- **Tipo VI** Es característica de la adsorción en multicapas de gases sobre superficies altamente uniformes.

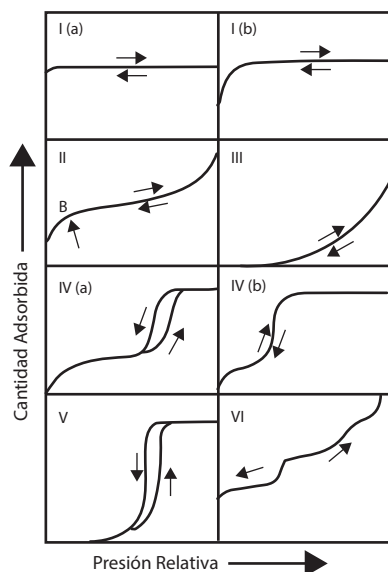


Figura 2.1. Clasificación de isothermas de fisisorción<sup>1</sup>

Por otra parte, la Ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET) fue desarrollada para mejorar el modelo de Langmuir, el cual supone adsorción en monocapa teniendo en cuenta la adsorción en multicapa. Se plantea que la superficie es homogénea y que el calor de adsorción no varía de capa a capa, de manera que coincide con el calor latente de condensación. Propone también que, a presiones cercanas a la saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas es infinito. La ecuación linealizada BET<sup>2</sup> se define en la siguiente ecuación 2.1:

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (2.1)$$

Donde  $p^0$  es la presión de saturación,  $C = \exp [(\Delta H_A - \Delta H_L)/RT]$ , siendo que  $\Delta H_A$  es el calor de adsorción y  $\Delta H_L$  es el calor de licuefacción;  $n$  es la cantidad adsorbida y  $n_m$  es la cantidad de moléculas adsorbidas en la monocapa.

Dubinin y colaboradores encontraron que los carbones activados presentan una curva muy similar a la rama positiva de una distribución gaussiana, lo que implicaba que los espacios de adsorción podrían expresarse como una fracción gaussiana de los potenciales de adsorción correspondientes, resultando la ecuación conocida como Dubinin-Radushkevich<sup>3</sup> (DR) (ecuación 2.2):

$$\log W = \log W_0 - D \bullet \log^2 (p/p^0) \quad (2.2)$$

Donde  $D$  está relacionado con el tamaño del poro y la energía de interacción,  $W_0$  volumen total de microporos y  $W$  volumen de adsorbato condensado a una temperatura  $T$ .

La ecuación DR describe la adsorción en sólidos estructuralmente homogéneos, sin embargo, cuando un sólido posee microporos de la misma forma, pero diferentes tamaños, se emplea una modificación de la ecuación DR. La ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) (ecuación 2.3) es aplicada a sólidos heterogéneos, debido a la distribución del potencial de adsorción que caracteriza la heterogeneidad energética<sup>4</sup>.

$$\frac{d(w/w_0)}{dr} = 3n \left( \frac{K}{E} \right)^n r^{-(3n+1)} \exp \left[ - \left( \frac{K}{E} \right)^n r^{-3n} \right] \quad (2.3)$$

Donde  $r$  es el radio de poro y  $k$  corresponde a una constante de interacción.

A partir de los datos suministrados desde las isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  se procede a calcular: **I)** Volumen total de poro ( $V_t$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) = volumen de nitrógeno adsorbido a  $p/p^0$  0.95; **II)** Volumen de microporos ( $V_{N_2, DR}$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) = volumen calculado a partir de la ecuación linealizada de DR; y **III)** Volumen de mesoporos ( $V_{meso}$ ) = calculado como la diferencia entre  $V_t$  y  $V_{N_2, DR}$  o DA (ecuación 2.4):

$$V_{meso} = V_{total} - V_{DR} \quad (2.4)$$

A partir de las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0^\circ\text{C}$  se calcula:

**I)** Volumen de microporos estrechos ( $V_{CO_2, DR}$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) = volumen calculado a partir de la ecuación linealizada de DR.



En la caracterización para obtener la distribución de tamaños de poros de materiales mesoporosos, se lleva un estudio desde el punto de vista microscópico con métodos como la Teoría de Densidad Funcional (DFT), simulación Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (MD), los cuales dan una descripción más realista del fenómeno de adsorción<sup>5</sup>. Dichos modelos se basan en principios establecidos de la mecánica estadística, donde la distribución de tamaño de poro es derivada resolviendo la ecuación de Isotherma Generalizada de Adsorción (GAI por sus siglas en inglés) definida en la ecuación 2.5:

$$N(p/p^0) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(p/p^0, W) f(W) d(W) \quad (2.5)$$

Donde,  $N(p/p^0)$  corresponde a la isoterma de adsorción experimental,  $W$  ancho de poro,  $N(p/p^0)$  isoterma de un solo ancho de poro  $W$  y  $f(W)$  es la función de distribución de tamaño de poro.

De esta forma, se obtiene una serie de isothermas (Kernel) para un sistema dado (adsorbato/adsorbente), donde Quantachrome Instruments desarrolló un software ASiQwin. Este software incluye una serie de kernels para diferentes sistemas como: Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) que se aplica para materiales carbonosos ordenados; y Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) utilizada para carbones con diferentes grados de heterogeneidad superficial.

La dimensión fractal superficial puede ser estimada usando la ecuación 2.6 de Frenkel-Hill-Halsey (FHH). En donde, la región en la cual se lleva a cabo la adsorción en multicapa, existe una influencia de las fuerzas superficiales que tienden a suavizarse, debido a la formación de una película en superficie<sup>6</sup>.

$$\ln N = -1(1/m) \ln(-\ln(x)) + C \quad (2.6)$$

Donde  $C$  corresponde a una constante y  $m$  está relacionado a la dimensión fractal superficial del material.

#### 2.1.1.2 Equipo y condiciones de ensayo

Los parámetros texturales tales como área superficial, volumen de microporo, volumen de mesoporos y volumen total, y distribución de tamaños de poro, se determinaron mediante fisisorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  y  $CO_2$  a  $0^\circ\text{C}$  en un equipo comercial iQ<sub>2</sub> (Quantachrome instruments, Anton Paar). Previo a determinar las isothermas, las muestras fueron desgasificadas a  $250^\circ\text{C}$  por 4 horas con el fin de remover especies adsorbidas.

### 2.1.2 Análisis termogravimétrico

#### 2.1.2.1 Fundamentos

La termogravimetría (TG) es una técnica de análisis en la cual la masa de una sustancia es monitoreada en función de la temperatura. En este caso, la muestra se somete a un programa de temperatura y atmósfera controlada, en donde ocurre una pérdida o ganancia de peso. De esta manera, esta técnica es empleada en la determinación de estabilidad térmica y/o descomposición de diferentes tipos de sustancias<sup>7</sup>.

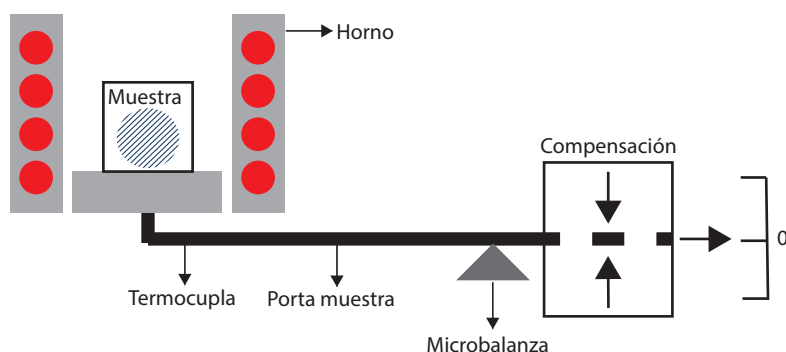


Figura 2.2. Esquema general del análisis termogravimétrico

El equipo de termogravimetría está compuesto de un sistema de gases en el cual se puede emplear gases inertes o reactivos, una microbalanza, un horno, un controlador de temperatura y un software para la adquisición de datos<sup>8</sup> (ver Figura 2.2). Las determinaciones se pueden realizar de manera isotérmica o dentro una programación a una velocidad de calentamiento, tanto en multipaso como en único paso. Adicionalmente, la atmósfera en la que se realiza los experimentos puede ser estática o dinámica, siendo esta última la más empleada bajo diferentes flujos de gas. Es importante resaltar que la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula de la muestra, la cantidad de la muestra, la atmósfera y el flujo, son factores determinantes en los resultados obtenidos mediante esta técnica.

### 2.1.3 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa

#### 2.1.3.1 Fundamentos

La espectroscopia UV-Visible se fundamenta en la absorción electrónica de radiación electromagnética cuando interacciona con la materia en un rango de longitudes de onda entre 190 y 800 nm. Para el caso de un catalizador sólido, se emplea una medida de reflectancia difusa. Esta última, está definida como la fracción de radiación incidente, la cual es reflejada en diferentes direcciones por la muestra (ver Figura 2.3)<sup>9</sup>. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia en función de la longitud de onda, fijando como 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes empleado, como es el caso de BaSO<sub>4</sub> o Spectralon®.

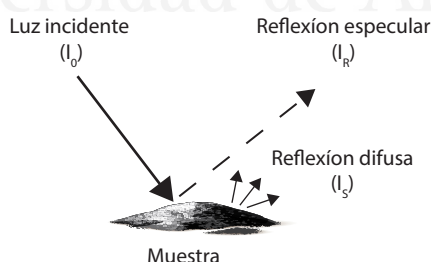


Figura 2.3. Ilustración esquemática de la espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa

La importancia de esta técnica es la obtención de los espectros UV-Vis, en la cual se puede estimar el valor de banda-gap de un sólido semiconductor usando la siguiente ecuación 2.7<sup>10</sup>:

$$\alpha_b = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (2.7)$$

Donde:  $\alpha_b$ : Coeficiente de absorción,  $h\nu$ : energía absorbida,  $B$ : Constante de absorción,  $E_g$  Energía del Band Gap,  $n$ :  $\frac{1}{2}$  (transición directa) o 2 (transición indirecta). Sin embargo, cuando  $\alpha$  toma valor de 0, la energía absorbida es igual a la energía de Band Gap (ecuación 2.8).

$$\alpha_R = -\ln R \quad (2.8)$$

Donde  $R$  es la reflectancia medida respecto a la unidad, si se representa  $(\alpha_R h\nu)^{1/n}$  frente a  $h\nu$ , se obtiene una recta en el borde de absorción tangente a la curva representada, pero si se toma la línea base como cero de absorción, se toma como valor de la energía de Band Gap el intercepto de dicha recta con la línea base.

#### 2.1.2.2 Equipo y condiciones de ensayo

Los espectros de absorción UV-Vis por reflectancia difusa de los fotocatalizadores se han obtenido utilizando un espectrofotómetro Varyan 100, el cual tiene un accesorio denominado *esfera de integración*, se trata de una esfera hueca recubierta de un material altamente reflectante que envía la luz reflejada por la muestra al detector. El patrón de referencia empleado es Spectralon®. Los espectros de absorción han sido registrados en un intervalo entre 200-800 nm.

### 2.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDX)

#### 2.1.4.1 Fundamentos

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se usa para examinar la topología de la superficie del sólido y la morfología de las partículas y los cristales. En el SEM, un haz de electrones de mínimo 5 nm, enfocado de la muestra, se mueve sobre una pequeña área por medio de un conjunto de bobinas deflectoras magnificada y expuesta en un tubo de rayos catódicos. Variando la orientación de la muestra con respecto a la señal del detector, se puede producir un efecto luz-oscuridad en paralelo de un efecto tridimensional en la pantalla.

Cuando se adiciona un espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) de litio a un microscopio electrónico de barrido SEM, se obtiene un instrumento para el estudio de estructuras a escala micrométrica, que logra proporcionar un espectro con los elementos más probables localizados en el área observada, además de imágenes que permiten examinar cambios superficiales pre y postratamiento.

#### 2.1.4.2 Equipo y condiciones de ensayo

El equipo utilizado para obtener las imágenes SEM es un microscopio JEOL Modelo 6490-LV. Para muestras no conductoras se realiza un recubrimiento con una capa de algún metal conductor como oro, esto consiste en el depósito de una película fina del material conductor en condiciones de baja presión (10 a 4 Torr). Posteriormente, se ubican pequeños fragmentos de la muestra sobre una superficie metálica para obtener el máximo contraste en la fotografía. Así, la muestra se trasladada a la cámara del SEM y se observa a un voltaje de aceleración de 5 KV a diferente ampliación.

## 2.1.5 Difracción de Rayos X (DRX)

### 2.1.5.1 Fundamentos

En la caracterización e identificación de las fases cristalinas se emplea la Difracción de Rayos X (DRX), las medidas de difracción son hechas induciendo un haz de rayos X, los cuales son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y corta longitud de onda. De esta manera, cuando los rayos X inciden sobre el sólido, parte del haz se dispersa en todas las direcciones del espacio, debido a la interacción con los electrones asociados a los átomos o iones (ver Figura 2.4 (a)). Así, cuando las radiaciones son dispersadas ocurren fenómenos de interferencia, los cuales son constructivos y en direcciones definidas, dando lugar al difractograma del cristal<sup>7</sup>.

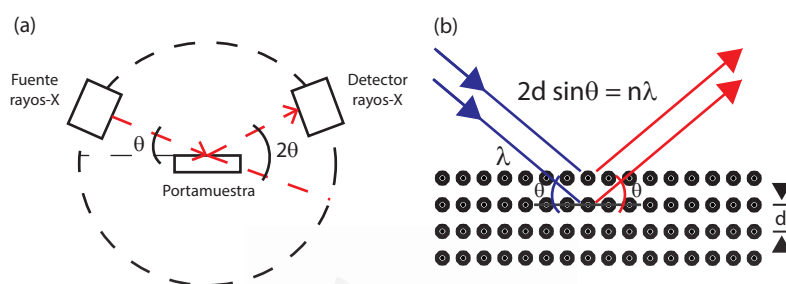


Figura 2.4. Configuración simplificada de un equipo de DRX (a); Ley de Bragg (b)

En este sentido, se estableció que si una interacción es constructiva cumple las condiciones representadas por la Ley de Bragg (ver Figura 2.4 (b)) (ecuación 2.9):

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

Donde  $d$  corresponde a la distancia interplanar;  $n$  el orden de difracción y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación empleada.

A partir de la ecuación de Scherrer se puede estimar el tamaño de los cristales. De manera que en esta ecuación se relaciona el tamaño medio de los cristales ( $B$ ), con la anchura a mitad de altura del pico de intensidad principal, tal como se muestra en la ecuación 2.10.

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.10)$$

Donde  $\beta$  es la anchura del pico a media altura, expresada en radianes, y  $K$  una constante cuyo valor es de 0.9 para las condiciones experimentales usadas.

### 2.1.5.2 Equipo y condiciones de ensayo

Las medidas DRX se realizaron en el intervalo  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , con un incremento de paso de  $0.02^\circ$ , un tiempo de parada por paso de 4 segundos y utilizando la radiación Cu-K $\alpha_{1,2}$  (1.54051 y 1.54433 Å). El equipo utilizado es un difractómetro Rigaku Miniflex.

## 2.1.6 Espectroscopia ultravioleta visible

### 2.1.6.1 Fundamentos

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica empleada en la identificación, determinación y cuantificación de diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas. Es así que esta técnica se basa en la absorción de luz UV-Vis por la molécula, en donde la interacción de la radiación ultravioleta (190-380 nm) y/o visible (380-750 nm) con la materia causa transiciones electrónicas. Es decir, los grupos cromóforos presentes en el realizan transiciones a estados de más alta energía (estados excitados), lo cual es empleado en la identificación y cuantificación de los analitos. De esta manera, para soluciones diluidas puede ser usada la Ley de Beer, en la cual se relaciona la intensidad de la luz incidente y transmitida después de que ocurre el proceso de absorción (ver Figura 2.5)<sup>11</sup>. En resumen, la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbidas en la solución y el paso óptico.

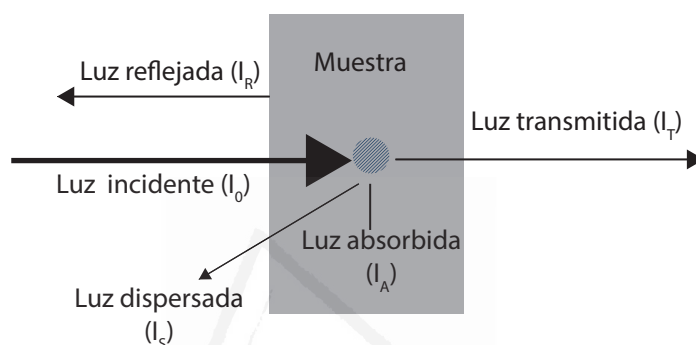


Figura 2.5. Balance energético de la luz incidente con la muestra.

### 2.1.6.2 Equipo y condiciones de ensayo

El equipo empleado es un espectrofotómetro Thermo Scientific, modelo Genesys 5, los espectros de absorción han sido registrados en el intervalo de longitudes de 200-400 nm, con una resolución de 1 nm.

## 2.1.7 Cromatografía

### 2.1.7.1 Fundamentos

La cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) en fase reversa con detector de diodos permite separar moléculas según su polaridad. La fase estacionaria (sólido u otro líquido inmiscible) es una matriz apolar comúnmente constituida por sílice químicamente modificada con hidrocarburos saturados, insaturados o aromáticos de diferentes tipos, donde se llevan interacciones inespecíficas (fase reversa), mientras que la fase móvil (líquido) es polar. Es así que los analitos en la fase móvil avanzarán en el sistema con una velocidad diferente dependiendo de su afinidad con cada una de las fases; una vez terminado su recorrido por la columna, cada uno de los analitos eluirá con un tiempo diferente, permitiendo así su separación<sup>12</sup>.

Dependiendo de su composición a la salida de la columna, es posible medir una propiedad física, mediante un detector como, por ejemplo, UV-Vis de arreglo de diodos. Su funcionamiento radica en que el haz de radiación atraviesa una celda de flujo continuo, en donde circula la fase móvil procedente de la columna. Este haz se dispersa por medio de una red de difracción fija, en la cual en los fotodiodos se recogen todas las longitudes de onda dispersadas, permitiendo conocer en tiempo real el espectro UV-Vis en cualquier instante del cromatograma, lo que permite cuantificar los analitos (ver Figura 2.6).



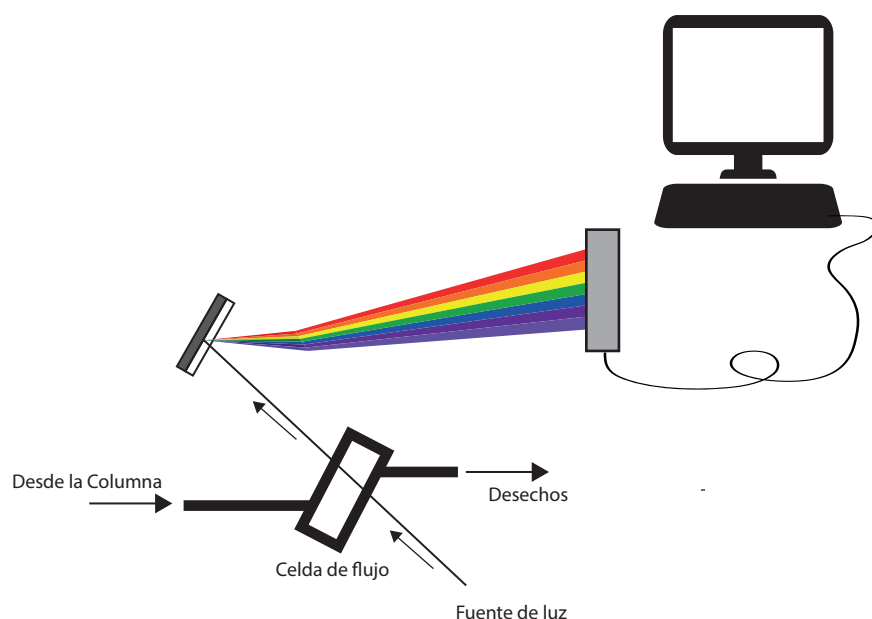


Figura 2.6. Configuración simplificada de un detector con arreglo de diodos para HPLC

### 2.1.7.2 Equipo y condiciones de ensayo

El equipo empleado es un cromatógrafo Dionex 3000 (Thermo Scientific) con detector de diodos. Se usó una columna C18 de fase reversa (ProntoSIL: 125 mm x 4 mm,  $dp = 5 \mu m$ ), utilizando como fase móvil una mezcla de metanol: agua 5:95 %. La columna se encuentra en el interior de un horno a 40 °C, el eluyente circula con un caudal de 1.2 mL/min y el volumen de inyección de la muestra es de 10 microlitros. Para medir la concentración de los analitos se seleccionó la longitud de máxima absorción respectiva; en este caso, se seleccionaron 245 nm, 269 nm, 273 nm, 275 nm y 285 nm correspondientes a benzoquinona, fenol, resorcinol, catecol e hidroquinona.

## 2.2 Referencias

- (1) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. IUPAC Technical Report Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, aop. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (2) Sing, K. S. W. Assessment of Surface Area by Gas Adsorption. In *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*; Elsevier Inc., **2013**; pp 237–268. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00007-3>.
- (3) Sing, K. S. W.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Rouquerol, J. Assessment of Microporosity. In *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*; Elsevier Inc., **2013**; pp 303–320. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00009-7>.
- (4) Gil, A.; Grange, P. Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations in the Characterization of Microporous Solids. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, 113 (1–2), 39–50. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)81455-5](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)81455-5).
- (5) Sing, K. S. W.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P. Assessment of Mesoporosity. In *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*; Elsevier Inc., **2013**; pp 269–302. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00008-5>.
- (6) Cuerda-Correa, E. M.; Díaz-Díez, M. A.; Macías-García, A.; Gañán-Gómez, J. Determination of the Fractal Dimension of Activated Carbons: Two Alternative Methods. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252 (17), 6102–6105. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.012>.
- (7) Stuart, B. H. Analytical Techniques in the Sciences; Stuart, B. H., Ed.; Analytical Techniques in the Sciences; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2002. <https://doi.org/10.1002/9780470511343>.
- (8) Bernhard Wunderlich. Thermal Analysis Tools. In *Thermal Analysis of Polymeric Materials*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, **2005**; pp 430–436. [https://doi.org/10.1007/3-540-26360-8\\_4](https://doi.org/10.1007/3-540-26360-8_4).
- (9) Steiner, G. Measurement Techniques. In *Handbook of Spectroscopy: Second, Enlarged Edition*; Wiley Blackwell: Weinheim, Germany, **2014**; Vol. 1–4, pp 71–94. <https://doi.org/10.1002/9783527654703.ch5>.
- (10) Methods for Electrocatalysis. In *Methods for Electrocatalysis*; Inamuddin, Boddula, R., Asiri, A. M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, **2020**; pp 434–436. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-27161-9>.
- (11) Wormell, P.; Rodger, A. Absorbance Spectroscopy: Overview. In *Encyclopedia of Biophysics*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**; pp 23–25. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-16712-6\\_784](https://doi.org/10.1007/978-3-642-16712-6_784).
- (12) Kenkel, J. *Analytical Chemistry for Technicians*, 3rd ed.; Kenkel, J., Ed.; CRC Press LLC: Estados Unidos, **2003**.

# CAPITULO 3

## Efecto en las propiedades texturales de un Carbón Activado en la degradación de fenol desde solución acuosa integrando adsorción-biorremediación

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103691>, further permissions related to the material excerpted should be directed to Elsevier

### 3.1 Introducción

El Carbón Activado (CA) es considerado un adsorbente universal, por lo que se emplea en el proceso de purificación de agua por su alta efectividad<sup>1,2</sup> y a su vez, en el tratamiento de aguas residuales<sup>3</sup>. Las características fisicoquímicas del CA, tales como área superficial, distribución de tamaño de poros y química superficial, están directamente relacionadas con su capacidad de adsorción<sup>4</sup>, razón por la cual es empleado en la remoción de contaminantes inorgánicos<sup>5</sup> y orgánicos<sup>6,7</sup>.

Sin embargo, una vez utilizado el CA en los procesos de adsorción, su disposición final se convierte en una problemática ambiental y en un proceso poco viable económicamente. En este sentido, surge la necesidad de buscar soluciones mediante el estudio de los procesos de regeneración<sup>8,9</sup>, en otras palabras, de la capacidad del CA para usarse durante varios ciclos de adsorción y regeneración.

En el proceso de regeneración se busca devolver la capacidad de adsorción original del adsorbente, es decir, remover el contaminante acumulado sin que sus propiedades texturales se vean afectadas durante el proceso<sup>10</sup>. En la aplicación industrial, esta solución representaría una disminución en el costo global y se convertiría en una opción amigable con el medio ambiente<sup>11</sup>.

Particularmente, la regeneración térmica es el proceso que más se usa en la industria, en el que se emplean temperaturas entre 600 y 800 °C en presencia de gases inertes y/u oxidantes<sup>12,13</sup>. El uso de alguna de estas atmosferas estará condicionado por el tipo de contaminante que se pretenda remover. En el caso de una atmosfera inerte, el objetivo es generar la descomposición y parcial volatilización del adsorbato, mientras que en una atmosfera oxidante, se propicia un proceso de combustión del contaminante y la posterior remoción del residuo carbonizado generado<sup>14</sup>.

Ahora bien, cuando el CA tiene presencia de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, el proceso de regeneración térmica se ve afectado, pues estos metales catalizan la reacción de gasificación entre el CA y el agente de regeneración (vapor de agua, comúnmente), produciéndose una destrucción de la microporosidad y la disminución en la capacidad de adsorción<sup>14,15</sup>.

En respuesta, se emplean otros métodos en los procesos de regeneración, como pasar sobre un lecho fijo de CA saturado un solvente orgánico. En este caso se busca que la afinidad del solvente sea mayor para la superficie del adsorbente que hacia el adsorbato, ya que se pretende desplazar a los adsorbatos de la superficie para que sean disueltos en el solvente. No obstante, esto implica un elevado costo al tratarse de muestras complejas que requieren de diferentes solventes<sup>16</sup>.

En las últimas décadas, diferentes Microorganismos (MOs) como bacterias, microalgas y hongos, se han aplicado en procesos de biorremediación<sup>17-25</sup>. Por definición, la biorremediación consiste en la transformación de contaminantes orgánicos a moléculas menos peligrosas o inocuas, y en algunos casos pueden llevarse hasta su completa mineralización. De esta manera, es posible reducir el costo energético y el empleo de solventes tóxicos<sup>26,27</sup>, convirtiéndola así, en una técnica amigable con el medio ambiente, versátil, de fácil construcción, operación y mantenimiento, y con la posibilidad de ser combinada con otras aplicaciones<sup>28</sup>.

El uso de la biorremediación en la remoción de contaminantes adsorbidos en materiales porosos —(p. ej. CA)—<sup>29-34</sup>, se denomina bioregeneración. Allí se propende por incrementar la vida útil del CA, con el fin de disminuir costos en los procesos que son empleados<sup>35</sup>. Las investigaciones en esta área, están centradas en el uso de bacterias y protozoarios a través de dos procesos: (a) tratamiento consecutivo después de la adsorción o (b) tratamiento simultáneo<sup>36,37</sup>. Por otra parte, se ha encontrado que los hongos presentan actividad en la degradación de diferentes compuestos orgánicos<sup>38</sup> y propiedades bioadsorbentes<sup>39</sup>. Particularmente, los hongos en comparación a las bacterias, presentan ciertas ventajas, tales como oxidación de diferentes compuestos orgánicos<sup>40</sup>, resistencia al estrés oxidativo, producción de enzimas extracelulares que aceleran el proceso de degradación<sup>41</sup> y mayor tolerancia a elevadas concentraciones de los contaminantes.

En el caso del fenol, concentraciones superiores a 2 mg/L generadas desde cualquier fuente industrial, son consideradas tóxicas para el medio acuático, mientras que concentraciones entre 10 y 100 mg/L resultan en la muerte de organismos acuáticos en un periodo de 96 h, e incluso a bajas concentraciones causan mal sabor y olor al agua. Por esta razón, la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) lo ha clasificado como un contaminante prioritario y peligroso por su efecto nocivo para los organismos y la salud humana. En solución a esto, la EPA ha reglamentado reducir la concentración de fenol a menos de 1 mg/L, lo cual se ha conseguido con el uso de CA. En su uso a bajas concentraciones y altos volúmenes, se logran obtener altos porcentajes de adsorción<sup>42-44</sup>.

En este contexto, se han identificado procesos de regeneración centrados en el uso de microondas<sup>45,46</sup>, de métodos electroquímicos<sup>47</sup>, de procesos térmicos<sup>41</sup>, de ozonización<sup>48</sup> y de bioregeneración<sup>49,50</sup>, siendo este último, el objeto de análisis en el presente apartado.

*Scedosporium apiospermum* es un hongo perteneciente al filo Ascomycota, que ha sido aislado de varios ambientes como estuarios, intestinos de ranas, abono y ambientes influenciados por actividad humana<sup>51</sup>. Se ha reportado para este microorganismo un potencial para la degradación de hidrocarburos<sup>35,52,53</sup> y compuestos complejos, especialmente de hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos alifáticos de cadenas largas y mezclas de contaminantes<sup>54</sup>.

De los ensayos en cepas bacterianas capaces de crecer en petróleo crudo (gravedad API<sub>33</sub>) se ha aislado *Scedosporium apiospermum* como contaminante. Un borrador de la secuenciación de su genoma ha sido determinado a fin de comprender sus habilidades en la degradación de compuestos xenobióticos - hidrocarburos-. Es así como se ha propuesto su uso, o el de sus enzimas, en procesos controlados de bioaumentación y biorremediación<sup>55</sup>.

Es así que en este capítulo se demuestra el uso del hongo *Scedosporium apiospermum* en la bioregeneración de CA saturados con fenol, obteniéndose un alto porcentaje de regeneración. Cabe señalar que en comparación con la extensa investigación realizada sobre los procesos de bioregeneración de CA saturados con fenol, el uso de hongos en este ámbito sigue siendo un tema abierto de investigación.

### 3.2 Metodología experimental

Para llevar a cabo el estudio de regeneración se seleccionó un CA comercial, el cual fue preparado con cáscara de coco mediante activación física. Para este carbón se seleccionó una granulometría comprendida entre 1 y 2 mm, cuyo lavado se realizó con agua destilada, con un posterior secado en una estufa a 90 °C por 24 h.

#### 3.2.1 Caracterización textural del CA

Las propiedades texturales de las muestras fueron determinadas por adsorción de nitrógeno a -196 °C usando un equipo comercial iQ<sub>2</sub> (Quantachrome Instruments). Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 250 °C por un periodo de 8 horas. Los parámetros que se determinaron con esta técnica fueron: (I) volumen total de poro ( $V_t$ ) a una presión relativa de 0.95; (II) área superficial aparente BET ( $S_{BET}$ ), volumen de microporo mediante Dubinin-Astakhov ( $VN_2$ , DA); y (III) volumen de mesoporo que se determinó mediante la diferencia entre  $V_t$  y  $VN_2$ , DA (ver Capítulo 2).

#### 3.2.2 Preparación Medio Mínimo de Sales

El Medio Mínimo de Sales (MMS) contiene los ingredientes mínimos para el crecimiento de MO, excepto el sustrato, y presenta la siguiente composición:  $NH_4NO_3$  2 g/L,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  500 mg/L,  $HK_2PO_4$  600 mg/L,  $H_2KPO_4$  500 mg/L,  $CaCl_2$  100 mg/L,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  0.4 mg/L,  $MnCl_2 \cdot H_2O$  0.09 mg/L,  $H_3BO_3$  0.07 mg/L,  $NaMoO_4 \cdot 2H_2O$  0.02 mg/L,  $FeCl_3$  1 mg/L,  $ZnCl_2$  2.5 mg/L y tiamina ( $C_5H_6N_2O_2$ ) 0.1 mg/L. Este medio se usó en la preparación de soluciones de fenol, cinéticas de adsorción e isothermas en fase líquida.

#### 3.2.3 Preparación de soluciones de fenol

Una solución de 1000 ppm se preparó pesando el cristal sólido puro y disolviendo este en una solución de MMS. Esta fue empleada para realizar los ensayos de cinéticas e isothermas de adsorción en fase líquida. La curva de calibración se obtuvo preparando soluciones de 3, 5, 10, 25, 33, 50, 75 y 100 ppm en un espectrofotómetro UV Genesys 5 a una longitud de onda de 271 nm.

#### 3.2.4 Cinéticas de adsorción e isothermas de adsorción en fase líquida

En una solución de fenol se pusieron 10 mg de CA, determinándose los cambios en la concentración cada minuto durante los primeros 30 min ( $n=30$ ); y posteriormente a este valor se tomaron datos cada 30 min por 24 horas hasta alcanzar el equilibrio ( $n=47$ ).

Las isothermas de adsorción de fenol se llevaron a cabo empleando 0.1 g de CA y 40 mL de cada solución (10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 450 y 500 pm). En frascos ámbar se agitaron mecánicamente a temperatura ambiente (20 °C) por un periodo de 24 h hasta alcanzar el equilibrio; ambas determinaciones se llevaron a cabo por medio de espectrofotometría UV. Los modelos matemáticos que se ajustaron a los datos experimentales se reportan en el Anexo 1.



### 3.2.5 Regeneración de CA

#### 3.2.5.1 Desorción de fenol en fase acuosa

El proceso de desorción se llevó a cabo empleando el CA saturado con fenol de cada punto de la isoterma en fase líquida. Las muestras se secaron a temperatura ambiente por 24 horas y se pusieron con 50 mL de agua destilada en agitación por 8 días (determinación: espectrofotometría UV).

#### 3.2.5.2 Regeneración térmica

El proceso de regeneración térmica se realizó mediante termogravimetría, en el cual se evaluó la pérdida de masa en función de la temperatura, tanto para el CA original, como para aquel saturado con fenol a diferentes concentraciones. Las condiciones de análisis que se emplearon fueron en el intervalo de temperatura entre 30-800 °C en atmosfera de nitrógeno, flujo de gas de 100 mL/min y velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un equipo comercial, Hitachi STA 7200.

#### 3.2.5.3 Determinación de fenol residual

Diferentes cantidades AC 20, 50 y 100 mg se pusieron en 100 mL de una solución de 100 ppm de fenol en MMS a 24 y 48 h. La concentración residual de fenol en MMS se determinó usando el método 4-aminoatipiridina a una longitud de onda de 510 nm<sup>56</sup>.

#### 3.2.5.4 Bioregeneración con *S. apiospermum* HDO<sub>1</sub>

La cepa ambiental *S. apiospermum* HDO1 —(ver caracterización genómica y fenotípica<sup>57</sup>)— fue aislada previamente de ensayos de biorremediación usando petróleo crudo (API gravedad 33) como única fuente de carbono<sup>58</sup>. En este experimento se emplearon 50 mg de CA en un volumen de 250 mL de solución de 100 ppm de fenol en MMS, y se esperó que alcanzara el equilibrio de adsorción en un periodo de 48 horas. Una vez alcanzado este estado, se adicionaron tres plugs de hongo que fue cultivado previamente durante 5 días. Las condiciones del experimento de bioregeneración fueron 30 °C y 100 rpm, con medidas tomadas a los días 1, 2, 3 y 5.

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 Propiedades texturales del CA

La isoterma de nitrógeno a -196 °C obtenida para el CA en concordancia con la IUPAC, se clasifica en Tipo I, que es característica de sólidos microporosos con tamaños de poro menores a 2 nm. La distribución de tamaño de poro se determinó empleando el modelo QSDFT para superficies rugosas o heterogéneas, comparando tres kernel: poro rendija; poro rendija/cilíndrica rama de adsorción; y poro rendija/cilíndrico/esfera rama de adsorción. Los porcentajes de error obtenidos fueron 0.154, 0.046 % y 0.034 % respectivamente (ver Figura 3.1).

Algunos investigadores suponen que los CA presentan poros tipo rendija. Sin embargo, el empleo de modelos de poro tipo cilíndrico y esférico aún sigue siendo un tema controversial. Particularmente, el tipo cilíndrico está asociado, por ejemplo, a nanotubos, mientras que los esféricos están asociados a carbones ordenados, como los sintetizados con templates. Sin embargo, el modelo QSDFT rendija/cilíndrico/esfera presenta el menor error, ya que posee el mayor número de parámetros.

De esta manera, analizando el modelo tipo rendija se observa que muestra artefactos a presiones relativas entre  $10^{-2}$  a 1, en comparación a los otros modelos. A su vez, al analizar los parámetros de las distribuciones de poro, se evidencia que se obtienen la mayor distribución en el rango de la microporosidad, con máximos a 0.46, 0.56 y 1.08 nm respectivamente.

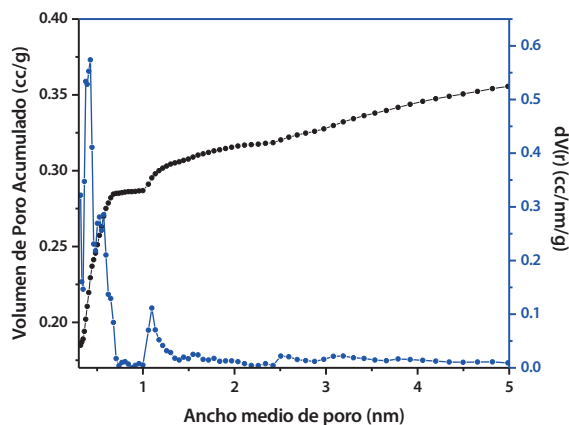


Figura 3.1. Distribución de tamaño de poro CA (QSDFT)

Tabla 3.1. Propiedades texturales del CA

Muestra	N <sub>2</sub>			
	S BET (m <sup>2</sup> /g) 0.1-1600	V <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
CA COMERCIAL	842	0.37	0.03	0.41

Los parámetros texturales del CA se muestran en la Tabla 3.1. Se reporta entonces un área superficial de 842 m<sup>2</sup>/g, valor que se correlaciona con el porcentaje de microporosidad obtenido de 92.7 %. Al mismo tiempo, la mesoporosidad presenta un valor de 7.32 % que corresponde en mayor proporción a una distribución entre 2-8 nm aproximadamente (ver Figura 3.2).

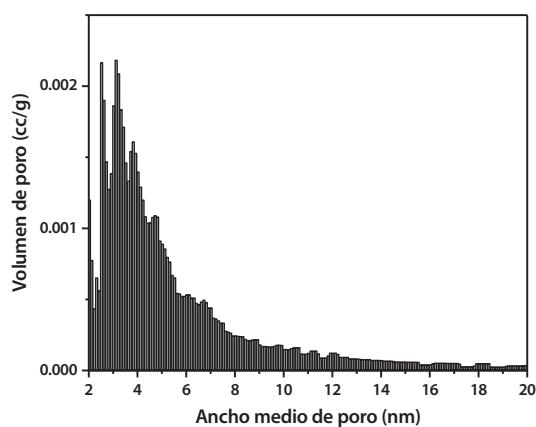


Figura 3.2. Histograma de distribución de la mesoporosidad del CA (QSDFT)

### 3.3.2 Cinéticas de adsorción de fenol del CA

#### 3.3.2.1 Modelos basados en reacción

Una vez conocidas las características texturales del CA, se determinó la cinética de adsorción de fenol. En este caso, la cantidad adsorbida en función del tiempo permite determinar dos factores: (1) tiempo en que es alcanzado el equilibrio y (2) el mecanismo de adsorción.

Los modelos empleados para este propósito se dividen en dos categorías: (1) basados en reacción y (2) basados en difusión. En el primer caso, el modelo supone el efecto de la química superficial del adsorbente para que pueda darse lugar la formación de enlaces (p. ej. Intercambio iónico); mientras que, el segundo caso, los modelos suponen una superficie inerte del adsorbente que proporciona sitios físicos para la formación de enlaces controlados por difusión.

De los resultados alcanzados, se puede observar que las funciones error que presentan la mínima desviación entre los datos experimentales y teóricos, corresponden, en su orden, a pseudo primer orden > pseudo segundo orden > modelo Elovich. Es así como, de acuerdo con las gráficas obtenidas, se concluye que el mejor ajuste gráfico se evidencia en la función error SAE del modelo de pseudo primer orden. Los supuestos de este modelo se basan en que el proceso de adsorción está limitado por la difusión de moléculas desde la solución al adsorbente (difusión de película), sin que el transporte sea la velocidad limitante. Los ajustes de los resultados experimentales estimados y sus parámetros se muestran en las figuras 3.3 (a-c) y la Tabla 3.2, respectivamente.

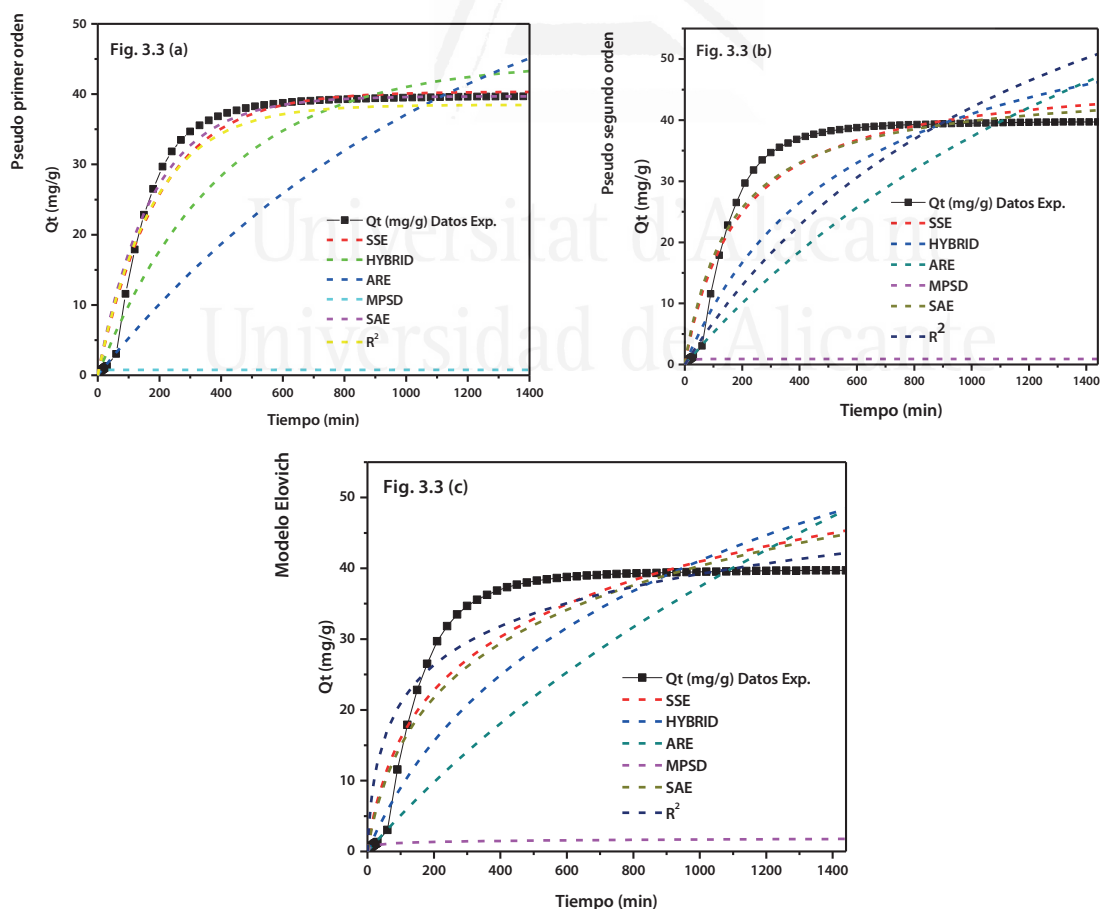


Figura 3.3. Cinética de adsorción de fenol en CA.  
(a) Pseudo primer orden (b) Pseudo Segundo orden y (c) Modelo Elovich

**Tabla 3.2.** Comparación de los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo y modelo Elovich.

	Pseudo Primer Orden			Pseudo segundo orden			Modelo Elovich		
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_e, \text{Cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$F.O^a$	$K_2$ ( $\text{g/mg min}$ )	$Q_e, \text{Cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$F.O^a$	$a$ ( $\text{mg}/(\text{g min})$ )	$B$ ( $\text{g/mg}$ )	$F.O^a$
SSE	0.00509	40.3	349.3	0.00011	48.1	712.7	0.329	0.0811	1352.6
HYBRID	0.00253	44.6	106.6	$2.68 \times 10^{-5}$	64.7	129.8	0.110	0.0420	152.7
ARE	0.00085	64.9	25.54	$4.09 \times 10^{-6}$	115.9	25.90	0.0534	0.0181	26.19
MPSD	0.326	0.764	8.663	0.405	0.916	6.832	0.574	4.68	5.429
SAE	0.00578	39.7	110.3	0.00013	46.3	192.7	0.284	0.0778	275.6
$R^2$	0.00560	38.5	0.9908	$2.96 \times 10^{-5}$	96.2	0.3758	0.9876	0.1225	0.9069

<sup>a</sup>Función Objeto: mínima distribución de error entre los datos experimentales y teóricos.

### 3.3.2.2 Modelos basados en difusión

En la Figura 3.4 a-b se observan dos segmentos lineales de los que se extraen los parámetros presentados en la Tabla 3.3. Siguiendo el modelo de Weber, el segmento lineal (I) pasa a través del origen indicando que el mecanismo que controla la velocidad es la difusión intrapartícula, que se corrobora con los resultados obtenidos en el modelo de Boyd para el segmento (I), donde el intercepto pasa a través del origen. En ambos modelos se encuentran puntos de ruptura de 54.3 (Weber) y 64.2 min (Boyd).

Así las cosas, se realiza una regresión lineal por partes, como se expone en la Figura 3.4 (a). En este caso, se identifica que el segmento (I) corresponde a una adsorción instantánea o adsorción superficial externa, que se lleva durante los primeros 54 min. Posterior a este tiempo, se observa segmento (II) una adsorción gradual justificada en la difusión intrapartícula. En este caso, la velocidad decrece debido a la baja concentración residual de fenol derivado de una adsorción del 99.2 % del adsorbato. La velocidad del segmento (I) corresponde, por otro lado, a  $0.20 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ , mientras que en el segmento (II) la velocidad se incrementa 22 veces, es decir,  $4.4 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ; valores que se correlacionan con los procesos desarrollados.

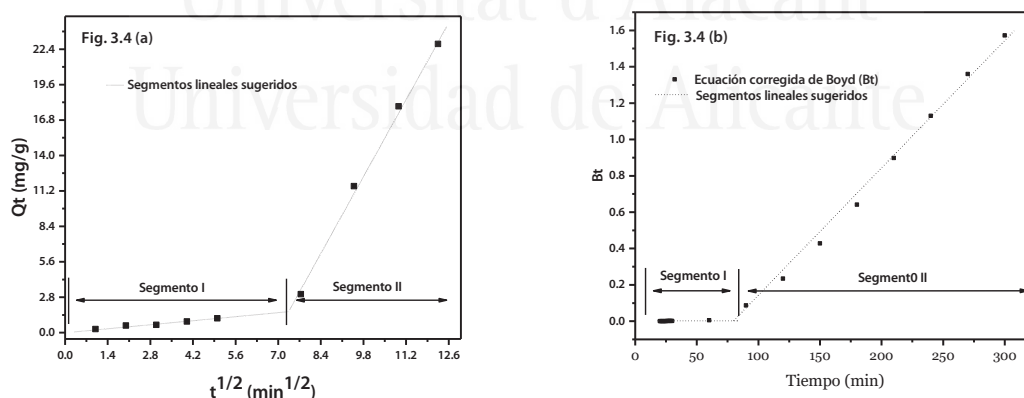


Figura 3.4. Modelos de Difusión: (a) Difusión intrapartícula (b) Modelo de Boyd

Es importante resaltar en este ámbito, que el mecanismo de adsorción del fenol está descrito por varios procesos: adsorción en la microporosidad, interacciones  $\pi$  (capas grafénicas) y  $-\pi$  (anillo aromático), e interacciones de adsorbato con grupos superficiales<sup>59,60</sup>.

**Tabla 3.3.** Determinación de parámetros del modelo de difusión intrapartícula y modelo de Boyd.

	Pendiente I	Intercepto I	Pendiente II	Intercepto II	Tiempo de ruptura (min)
Difusión intrapartícula	0.20 mg/g*min <sup>1/2</sup>	0.093	4.4 mg/g*min <sup>1/2</sup>	-30.6	54.3
Modelo Boyd	2.64x10 <sup>-5</sup>	2.04x10 <sup>-5</sup>	0.005	-0.31	64.2

### 3.3.3 Isotermas de adsorción de fenol

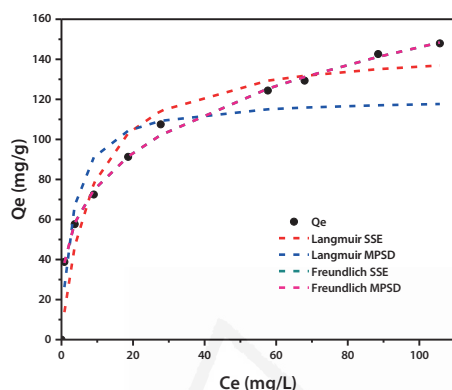


Figura 3.5. Isotherma de adsorción de fenol en CA

De acuerdo con la cinética de adsorción, se identifica que el tiempo de equilibrio se alcanza en 360 min, con una diferencia inferior al 2 % en el cambio de concentración. En la Figura 3.5 se muestra que, a concentraciones entre 10, 25 y 50 ppm, se adsorbe en un 100 %, pero cuando se incrementa la concentración entre 100 a 500 ppm, se obtienen porcentajes entre el 99.2, 77.8 %, dejando residuales que varían entre 1-100 ppm y un adsorbente saturado de fenol. De esta manera, surge la importancia de encontrar procesos de regeneración para el CA, que además permitan resolver el problema de las concentraciones residuales.

Comparando la cinética (Figura 3.3 (a)) y el punto de adsorción a una concentración de 100 ppm (Figura 5), se observa que existe una correlación de la capacidad de saturación, equivalente a 39.5 mg de fenol/g de CA. Adicionalmente, se ajustaron los datos experimentales a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich (Tabla 3.4). El primero asume energías uniformes de adsorción en la superficie y la inexistencia de transmigración de adsorbato en el plano de la superficie; mientras que el segundo asume superficies heterogéneas, donde existe interacción entre las moléculas adsorbidas y la energía decrece exponencialmente.

La capacidad máxima determinada mediante el modelo de Langmuir, corresponde a 120 mg de fenol/g de CA con la función error MPSD. Con este valor es posible estimar la cantidad de CA que debe ser adicionado al sistema para obtener residuales inferiores a 200 ppm. Ahora bien, comparando ambos modelos, se observa que las menores funciones de error se encuentran en el modelo Freundlich 24.29 MPSD, por lo que su supuesto de heterogeneidad se correlaciona con los resultados obtenidos mediante isotermas de nitrógeno (Figura 3.1-3.2).

**Tabla 3.4.** Parámetros de Langmuir y Freundlich.

		SSE	MPSD
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg*g <sup>-1</sup> )	147.3	120.9
	$B$ (L*mg <sup>-1</sup> )	0.12	0.34
	F.O	1178	210.1
<b>Freundlich</b>	$K_f$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> *L <sup>1/n</sup> *g <sup>-1</sup> )	40.45	40.45
	N	3.58	3.58
	F.O <sup>a</sup>	40.64	24.29

<sup>a</sup>Función Objeto: mínima distribución de error entre los datos experimentales y teóricos.

### 3.3.4 Efecto del MMS en adsorción de fenol

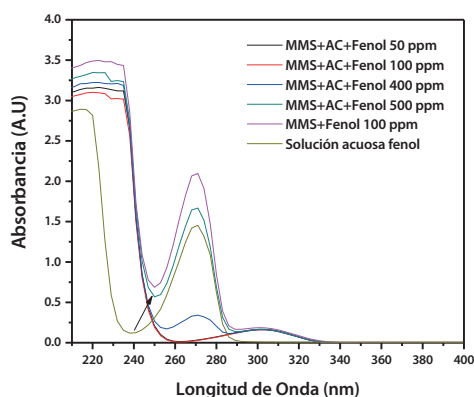


Figura 3.6. Efecto del MMS y CA en la longitud de onda del fenol

En la Figura 3.6 se observa cómo la solución preparada en MMS presenta un aumento en la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción (271 nm), en comparación a la solución acuosa, además el ancho del pico presenta un desplazamiento de 240 a 245 nm y un pico adicional a 301 nm. De esta manera, se puede correlacionar la solución en MMS de 100 ppm, y la concentración residual del CA en una solución de 500 ppm en MMS, ya que son concentraciones similares. Por otro lado, las concentraciones entre 50 y 100 ppm presentan un corrimiento del pico de máxima absorción de 271 a 301 nm, estas variaciones en la forma del pico están asociadas con la oxidación del fenol.

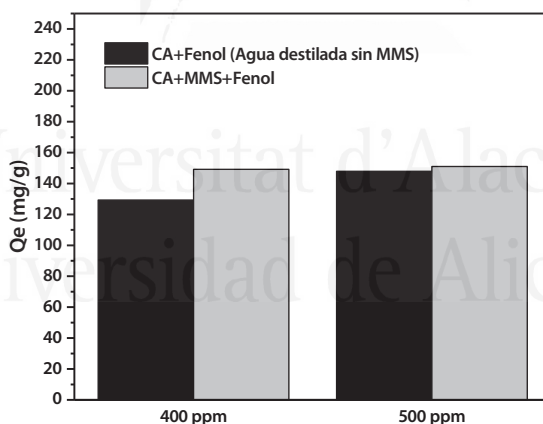


Figura 3.7. Efecto del MMS en la cantidad adsorbida

El proceso de adsorción se ve favorecido por el MMS como se observa en la Figura 3.7. En efecto, para las concentraciones de 400 ppm y 500 ppm, se identifica un incremento en la capacidad de adsorción de 15.4 y 2.10 %, respectivamente. Las variaciones que se presentan se vinculan a un efecto de la química superficial. En tal caso, el Punto de Carga Cero (PCC) corresponde a 5.4, mientras que el pH obtenido para la solución con MMS, es cercano a 7. Ahora bien, el fenol tiene un pKa de 9.89 y según su diagrama de especiación, a este pH predominan las especies fenol en vez de los iones fenolato, entre tanto, el CA que posee una densidad de carga superficial negativa, es neutralizada por los metales presentes en el MMS, incrementando así la adsorción de fenol.



### 3.3.5 Regeneración de CA: desorción en medio acuoso y térmica

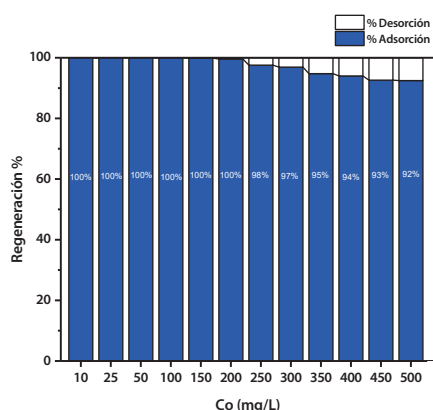


Figura 3.8. Desorción de fenol en medio acuoso (%).

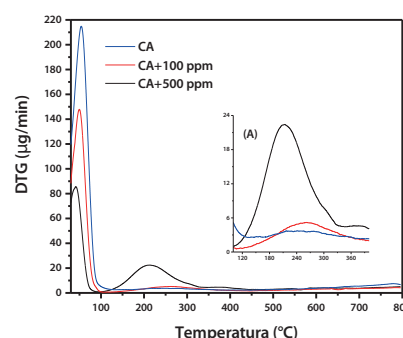


Figura 3.9. DTG - Desorción térmica de fenol del CA a diferentes concentraciones (A) ampliación de 100 - 400 ° C

En la desorción de los CA saturados en fase acuosa, se obtienen porcentajes entre 0.1 y 6.4 % para concentraciones entre 150 y 500 ppm. Pero en las concentraciones inferiores a 150 ppm, no se logró detectar concentración de fenol desorbida por espectroscopía UV. Moreno-Castilla ha propuesto que existen interacciones entre la superficie del CA y compuestos aromáticos que involucran mecanismos donador-aceptor o transferencia de carga<sup>4</sup>, lo que explica la dificultad en desorber estos compuestos (ver Figura 3.8).

Con el fin de corroborar esto, se realiza un estudio termogravimétrico (ver Figura 3.9) en el que se muestran los análisis correspondientes al CA original, CA saturado con una solución de 100 ppm y CA saturado con 500 ppm, todos puestos previamente en equilibrio. En esta gráfica se observa que la pérdida de peso del CA se debe a la desorción de agua y descomposición de grupos superficiales.

Sin embargo, los CA saturados con fenol muestran que la máxima velocidad de descomposición se alcanza en un rango de temperatura entre 214-260 °C, en el cual se desorbe 8.31 % para un CA saturado con 500 ppm y 6.51 % con una solución de 100 ppm. Los resultados que se obtienen con termogravimetría soportan los resultados de la regeneración con solvente, permitiendo corroborar que existen fuertes interacciones entre adsorbato-adsorbente.

### 3.3.6 Efecto de la degradación de fenol con hongo *HDO<sub>1</sub>*

Se ha determinado en investigaciones previas que el hongo *Scedosporium Apiospermum* no tolera concentraciones superiores a 200 ppm, motivo por el que fue necesario evaluar la cantidad de masa de CA adecuada para adicionar a una solución de 100 ppm. En este caso, se empleó la capacidad máxima de adsorción determinada por el modelo de Langmuir (120.9 mg/g de CA). En la Figura 3.10 se logra entrever que, cuando se emplean 50 mg de CA, se genera un residual de concentración entre 47-58 ppm, valor tolerable y degradable para el hongo. Sin embargo, con una masa de 25 mg de CA tan solo se logra remover un 21 % de la concentración inicial de 100 ppm, contrario a concentraciones de 100 mg donde se adsorbe un 80 %.

En este sentido, se seleccionaron 50 mg para realizar los ensayos de bioregeneración con el hongo, pues con esta cantidad se obtiene un porcentaje de adsorción de 55 % y una concentración residual del 45 % con relación a la concentración inicial. Dicho residual en la solución es tolerable para el hongo, así como la concentración en el adsorbente. Así, se logró ajustar las condiciones tolerables para el hongo mediante el proceso de adsorción, que permitieron evaluar su capacidad de degradación y bioregeneración.

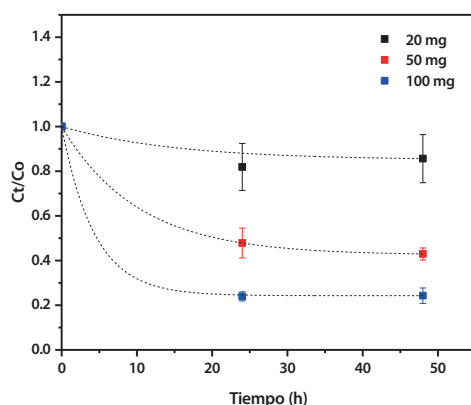


Figura 3.10. Efecto de la masa del CA en la concentración residual de fenol en función del tiempo

De acuerdo con los resultados, para la masa de 50 mg de CA, se realizó el ensayo de biorremediación para el fenol residual con el hongo HDO1. En la Figura 3.11, se observa que el ensayo de control mantiene cuasi constante la concentración residual a partir del día 2, datos que se correlacionan con los obtenidos en la Figura 3.10. Sin embargo, cuando la cepa de HDO1 se adiciona en el día 5 no se logra cuantificar fenol residual por el método de 4-aminoantipirina, indicando que el HDO1 ha usado como fuente de carbono el fenol residual. En este sentido, se permitió que el hongo creciera dos días adicionales con el fin de evaluar si el fenol adsorbido en el CA podría ser consumido por la cepa y posiblemente, llevar a cabo un proceso de bioregeneración del CA.

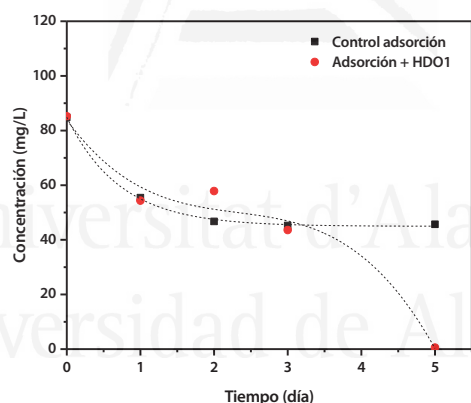


Figura 3.11. Ensayos de remoción de fenol: adsorción+bioremediación

### 3.3.7 Efecto de la regeneración del CA con el hongo HDO1: análisis textural

Posterior a los dos días de crecimiento de la cepa, se evaluaron las características texturales mediante isotermas de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$ . De la Figura 3.12 se plantea que el CA saturado adsorbe menos volumen de nitrógeno en comparación al CA original, lo que se debe a un bloqueo de la porosidad por el proceso de adsorción de fenol. Por su parte, en las curvas de distribución de tamaño de poro (Figura 3.13), se observa una disminución del volumen adsorbido en el rango de la microporosidad entre 1 y 1.5 nm y en la mesoporosidad entre 3 y 12 nm.

En contraste, comparando el CA original con el CA regenerado, se encuentra un ensanchamiento de la microporosidad de 0.5 a 0.7 nm, junto a un aumento en la cantidad adsorbida en el rango de la mesoporosidad (3-16 nm). Es así como el efecto de la adición del hongo HDO1 permite retornar en un 98 % las características originales del CA. El restante 2 % que no se logró regenerar está asociado con la destrucción parcial de la mesoporosidad de 0.01 a 0.08  $\text{cm}^3/\text{g}$  por parte del hongo HDO1 (ver Tabla 3.5).

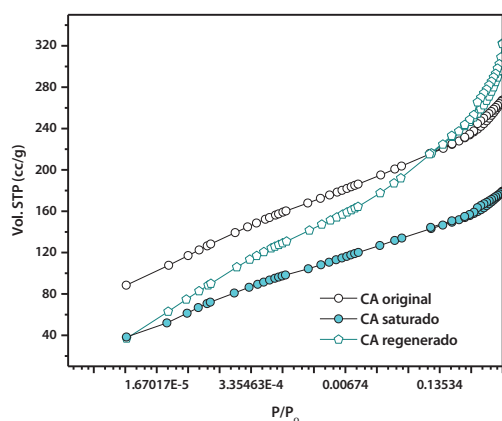


Figura 3.12. Isotermas de nitrógeno en escala semilogarítmica a -196 °C

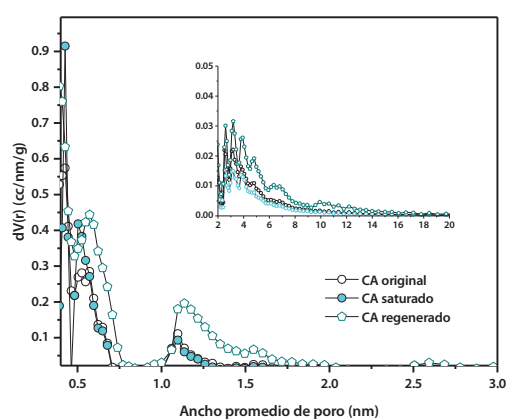


Figura 3.13. Pore Size Distribution QSDFT

Tabla 3.5. Parámetros texturales determinados mediante adsorción de nitrógeno a -196 °C

Muestra	Área (m²/g)	Micro Vol., (cm³/g)	Meso Vol. (cm³/g)	Total Vol. (cm³/g)
CA original	842	0.37	0.01	0.38
CA regenerado	858	0.38	0.08	0.46
CA saturada	620	0.26	0.02	0.28

### 3.4 Conclusiones

Como síntesis del proceso experimental descrito en las anteriores líneas, se concluye un potencial de regeneración del 98 %, para las características texturales de un CA que ha sido saturado con fenol mediante el hongo *Sedospirium Apiospermum*. Sin embargo, para lograr este porcentaje es necesario conceder al MO las condiciones ideales para su crecimiento. Los resultados obtenidos muestran que el MMS tiene un efecto sobre la cinética y la capacidad de adsorción de fenol en el CA.

Adicionalmente, la masa del CA que es necesario adicionar al sistema, es una variable importante en el proceso de biorremediación. En otras palabras, se plantea que a mayor masa, menor concentración residual, pero mayor concentración del contaminante en el adsorbente. Por tanto, los resultados obtenidos evidencian que las concentraciones, tanto residual como adsorbidas, deben ser similares.

Este estudio permite concluir entonces que existe una sinergia entre el proceso de adsorción y biorremediación, pues con el primero se brindan las condiciones ideales de crecimiento para el hongo, y en el segundo, las condiciones para que este pueda cumplir su función en la degradación residual de fenol. Finalmente, una posible perturbación en el equilibrio, permitirá desorber el fenol y devolver las características texturales originales del CA, con un ligero efecto en la mesoporosidad.

### 3.5 Referencias

- (1) Korotta-Gamage, S. M.; Sathasivan, A. A Review: Potential and Challenges of Biologically Activated Carbon to Remove Natural Organic Matter in Drinking Water Purification Process. *Chemosphere*. Elsevier Ltd January 1, **2017**, pp 120–138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.097>.
- (2) Zuo, Q.; Zhang, Y.; Zheng, H.; Zhang, P.; Yang, H.; Yu, J.; Tang, J.; Zheng, Y.; Mai, J. A Facile Method to Modify Activated Carbon Fibers for Drinking Water Purification. *Chem. Eng. J.* **2019**, 365, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.047>.
- (3) Wong, S.; Ngadi, N.; Inuwa, I. M.; Hassan, O. Recent Advances in Applications of Activated Carbon from Biowaste for Wastewater Treatment: A Short Review. *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd February 20, **2018**, pp 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059>.
- (4) Moreno-Castilla, C. Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials. *Carbon N. Y.* **2004**, 42 (1), 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>.
- (5) Ali, I. The Quest for Active Carbon Adsorbent Substitutes: Inexpensive Adsorbents for Toxic Metal Ions Removal from Wastewater. *Sep. Purif. Rev.* **2010**, 39 (3–4), 95–171. <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.527802>.
- (6) Zhang, X.; Gao, B.; Creamer, A. E.; Cao, C.; Li, Y. Adsorption of VOCs onto Engineered Carbon Materials: A Review. *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V. **2017**, pp 102–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>.
- (7) Ahmed, M. J.; Hameed, B. H. Removal of Emerging Pharmaceutical Contaminants by Adsorption in a Fixed-Bed Column: A Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Academic Press March 1, **2018**, pp 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>.
- (8) Salvador, F.; Martín-Sánchez, N.; Sánchez-Hernández, R.; Sánchez-Montero, M. J.; Izquierdo, C. Regeneration of Carbonaceous Adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier January 15, **2015**, pp 259–276. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.045>.
- (9) Salvador, F.; Martín-Sánchez, N.; Sánchez-Hernández, R.; Sánchez-Montero, M. J.; Izquierdo, C. Regeneration of Carbonaceous Adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier B.V. January 15, **2015**, pp 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.019>.
- (10) El Gamal, M.; Mousa, H. A.; El-Naas, M. H.; Zacharia, R.; Judd, S. Bio-Regeneration of Activated Carbon: A Comprehensive Review. *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V. May 31, **2018**, pp 345–359. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>.
- (11) McQuillan, R. V.; Stevens, G. W.; Mumford, K. A. The Electrochemical Regeneration of Granular Activated Carbons: A Review. *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V. August 5, **2018**, pp 34–49. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.079>.
- (12) Ania, C. O.; Menéndez, J. A.; Parra, J. B.; Pis, J. J. Microwave-Induced Regeneration of Activated Carbons Polluted with Phenol. A Comparison with Conventional Thermal Regeneration. In *Carbon*; **2004**; Vol. 42, pp 1377–1381. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.010>.
- (13) Sabio, E.; González, E.; González, J. F.; González-García, C. M.; Ramiro, A.; Gañán, J. Thermal Regeneration of Activated Carbon Saturated with P-Nitrophenol. *Carbon N. Y.* **2004**, 42 (11), 2285–2293. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.007>.
- (14) San Miguel, G.; Lambert, S. D.; Graham, N. J. D. The Effect of Thermal Treatment on the Reactivity of Field-Spent Activated Carbons. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, 40 (3), 185–194. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00155-8).
- (15) San Miguel, G.; Lambert, S. D.; Graham, N. J. D. The Regeneration of Field-Spent Granular-Activated Carbons. *Water Res.* **2001**, 35 (11), 2740–2748. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00549-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00549-2).
- (16) Chinn, D.; King, C. J. Adsorption of Glycols, Sugars, and Related Multiple -OH Compounds onto Activated Carbons. 2. Solvent Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38 (10), 3746–3753. <https://doi.org/10.1021/ie990289x>.
- (17) Samanta, S. K.; Singh, O. V.; Jain, R. K. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Environmental Pollution and Bioremediation. *Trends in Biotechnology*. **2002**, pp 243–248. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(02\)01943-1](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(02)01943-1).
- (18) Grady, C. P. L. Biodegradation of Toxic Organics: Status and Potential. *J. Environ. Eng.* **1990**, 116 (5), 805–828. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1990\)116:5\(805\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1990)116:5(805)).
- (19) Smith, M. R. *The Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Bacteria*, in: C. Ratledge (Ed.); Springer Netherlands: Dordrecht, **1991**. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-3452-1\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-011-3452-1_9).
- (20) Tiradentes, S. C. U.; Se, A. Biodegradation of Aromatic Compounds by Halophilic Archaea. *Microbiol. Lett.* **1999**, 170 (May 1998), 291–300. [https://doi.org/10.1016/S0378-1097\(98\) 00544-8](https://doi.org/10.1016/S0378-1097(98) 00544-8).
- (21) April, T. M.; Foght, J. M.; Currah, R. S. Hydrocarbon-Degrading Filamentous Fungi Isolated from Flare Pit Soils in Northern and Western Canada. *Can. J. Microbiol.* **2000**, 46 (1), 38–49. <https://doi.org/10.1139/w99-117>.
- (22) Leahy, J. G.; Colwell, R. R. Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment. *Microbiol. Rev.* **1990**, 54 (3), 305–315.
- (23) Das, N.; Chandran, P. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnol. Res. Int.* **2011**, 2011, 941810. <https://doi.org/10.4061/2011/941810>.
- (24) Atlas, R. M. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: An Environmental Perspective. *Microbiol. Rev.* **1981**, 45 (1), 180–209.
- (25) García-Rodríguez, A.; Matamoros, V.; Fontàs, C.; Salvadó, V. The Ability of Biologically Based Wastewater Treatment Systems to Remove Emerging Organic Contaminants—A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 21 (20), 11708–11728. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2448-5>.
- (26) Haritash, A. K.; Kaushik, C. P. Biodegradation Aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, pp 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>.
- (27) Morgan, P.; Atlas, R. M. Hydrocarbon Degradation in Soils and Methods for Soil Bioremediation. *Crit. Rev. Biotechnol.* **1989**, 8 (4), 305–333. <https://doi.org/10.3109/07388558909148196>.
- (28) El Gamal, M.; Mousa, H. A.; El-Naas, M. H.; Zacharia, R.; Judd, S. Bio-Regeneration of Activated Carbon: A Comprehensive Review. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, 197, 345–359. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.01.015>.
- (29) He, W.; Lü, G.; Cui, J.; Wu, L.; Liao, L. Regeneration of Spent Activated Carbon by Yeast and Chemical Method. *Chinese J. Chem. Eng.* **2012**, 20 (4), 659–664. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60232-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60232-2).
- (30) Lee, K. M.; Lim, P. E. Bioregeneration of Powdered Activated Carbon in the Treatment of Alkyl-Substituted Phenolic Compounds in Simultaneous Adsorption and Biodegradation Processes. *Chemosphere* **2005**, 58 (4), 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.027>.

- (31) Kew, S. L.; Adnan, R.; Lim, P. E.; Seng, C. E. Bioregeneration of Cresol-Loaded Granular Activated Carbon Using Immobilized Biomass: Effects of Operational Factors and Chemical Structure of Cresol Isomers. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, 63, 386–395. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.039>.
- (32) Lin, Y.-H. Adsorption and Biodegradation of 2-Chlorophenol by Mixed Culture Using Activated Carbon as a Supporting Medium-Reactor Performance and Model Verification. *Appl. Water Sci.* **2016**, 1–17. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0522-0>.
- (33) Oh, W. Da; Lim, P. E.; Seng, C. E.; Sujari, A. N. A. Bioregeneration of Granular Activated Carbon in Simultaneous Adsorption and Biodegradation of Chlorophenols. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102 (20), 9497–9502. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.107>.
- (34) Oh, W.-D.; Lim, P.-E.; Leong, K.-Y.; Yong, S.-L.; Yin, H. Bioregeneration of Granular Activated Carbon Loaded with Binary Mixture of Phenol and 4-Chlorophenol. *Desalin. Water Treat.* **2016**, 57 (43), 20476–20482. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1107857>.
- (35) Aktaş, Ö.; Çeçen, F. Bioregeneration of Activated Carbon: A Review. *International Biodeterioration and Biodegradation*. **2007**, pp 257–272. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.01.003>.
- (36) Nath, K.; Bhakhar, M. S. Microbial Regeneration of Spent Activated Carbon Dispersed with Organic Contaminants: Mechanism, Efficiency, and Kinetic Models. *Environmental Science and Pollution Research*. May 9, **2011**, pp 534–546. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0426-8>.
- (37) Korotta-Gamage, S. M.; Sathasivan, A. A Review: Potential and Challenges of Biologically Activated Carbon to Remove Natural Organic Matter in Drinking Water Purification Process. *Chemosphere*. January **2017**, pp 120–138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.097>.
- (38) Deshmukh, R.; Khardenavis, A. A.; Purohit, H. J. Diverse Metabolic Capacities of Fungi for Bioremediation. *Indian Journal of Microbiology*. Springer India September 1, **2016**, pp 247–264. <https://doi.org/10.1007/s12088-016-0584-6>.
- (39) Wu, J.; Yu, H.-Q. Biosorption of Phenol and Chlorophenols from Aqueous Solutions by Fungal Mycelia. *Process Biochem.* 2006, 41 (1), 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.065>.
- (40) Kadri, T.; Rouissi, T.; Kaur Brar, S.; Cledon, M.; Sarma, S.; Verma, M. Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Fungal Enzymes: A Review. *Journal of Environmental Sciences (China)*. Chinese Academy of Sciences January 1, **2017**, pp 52–74. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.08.023>.
- (41) Gourma, S.; Fragoiro, S.; Bastos, A. C.; Magan, N. Bacterial and Fungal Bioremediation Strategies. In *Microbial Biodegradation and Bioremediation*; Elsevier Inc., **2014**, pp 302–323. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800021-2.00013-3>.
- (42) Özkaya, B. Adsorption and Desorption of Phenol on Activated Carbon and a Comparison of Isotherm Models. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 129 (1–3), 158–163. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.08.025>.
- (43) Li, W.; Yan, J.; Yan, Z.; Song, Y.; Jiao, W.; Qi, G.; Liu, Y. Adsorption of Phenol by Activated Carbon in Rotating Packed Bed: Experiment and Modeling. *Appl. Therm. Eng.* **2018**, 142, 760–766. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2018.07.051>.
- (44) Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon: Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 147 (1–2), 381–394. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.021>.
- (45) Yagmur, E.; Turkoglu, S.; Banford, A.; Aktas, Z. The Relative Performance of Microwave Regenerated Activated Carbons on the Removal of Phenolic Pollutants. *J. Clean. Prod.* 2017, 149, 1109–1117. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.02.188>.
- (46) Ania, C. O.; Menéndez, J. A.; Parra, J. B.; Pis, J. J. Microwave-Induced Regeneration of Activated Carbons Polluted with Phenol. A Comparison with Conventional Thermal Regeneration. *Carbon N. Y.* **2004**, 42 (7), 1383–1387. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2004.01.010>.
- (47) Zhang, H. Regeneration of Exhausted Activated Carbon by Electrochemical Method. *Chem. Eng. J.* **2002**, 85 (1), 81–85. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00176-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00176-0).
- (48) Álvarez, P. M.; Beltrán, F. J.; Gómez-Serrano, V.; Jaramillo, J.; Rodríguez, E. M. Comparison between Thermal and Ozone Regenerations of Spent Activated Carbon Exhausted with Phenol. *Water Res.* **2004**, 38 (8), 2155–2165. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2004.01.030>.
- (49) Ng, S. L.; Seng, C. E.; Lim, P. E. Bioregeneration of Activated Carbon and Activated Rice Husk Loaded with Phenolic Compounds: Kinetic Modeling. *Chemosphere* **2010**, 78 (5), 510–516. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2009.11.041>.
- (50) Aktaş, Ö.; Çeçen, F. Effect of Activation Type on Bioregeneration of Various Activated Carbons Loaded with Phenol. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, 81 (7), 1081–1092. <https://doi.org/10.1002/jctb.1472>.
- (51) Kaltseis, J.; Rainer, J.; De Hoog, G. S. Ecology of Pseudallescheria and Scedosporium Species in Human-Dominated and Natural Environments and Their Distribution in Clinical Samples. In *Medical Mycology*, **2009**, Vol. 47, pp 398–405. <https://doi.org/10.1080/13693780802585317>.
- (52) Claußen, M.; Schmidt, S. Biodegradation of Phenol and p-Cresol by the Hyphomycete Scedosporium Apiospermum. *Res. Microbiol.* **1998**, 149 (6), 399–406. [https://doi.org/10.1016/S0923-2508\(98\)80322-7](https://doi.org/10.1016/S0923-2508(98)80322-7).
- (53) Claußen, M.; Schmidt, S. Biodegradation of Phenylbenzoate and Some of Its Derivatives by Scedosporium Apiospermum. *Res. Microbiol.* **1999**, 150 (6), 413–420. [https://doi.org/10.1016/S0923-2508\(99\)80077-1](https://doi.org/10.1016/S0923-2508(99)80077-1).
- (54) Reyes-César, A.; Absalón, Á. E.; Fernández, F. J.; González, J. M.; Cortés-Espinosa, D. V. Biodegradation of a Mixture of PAHs by Non-Ligninolytic Fungal Strains Isolated from Crude Oil-Contaminated Soil. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2014**, 30 (3), 999–1009. <https://doi.org/10.1007/s11274-013-1518-7>.
- (55) Morales, L. T.; González-García, L. N.; Orozco, M. C.; Restrepo, S.; Vives, M. J. The Genomic Study of an Environmental Isolate of Scedosporium Apiospermum Shows Its Metabolic Potential to Degrade Hydrocarbons. *Stand. Genomic Sci.* **2017**, 12 (1). <https://doi.org/10.1186/s40793-017-0287-6>.
- (56) Ettinger, M. B.; Ruchhoff, C. C.; Lishka, H. J. Sensitive 4-Aminoantipyrine Method for Phenolic Compounds. *Anal. Chem.* **1951**, 23 (12), 1783–1788. <https://doi.org/10.1021/ac60060a019>.
- (57) Rocha, L. S.; Lopes, C. B.; Borges, J. A.; Duarte, A. C.; Pereira, E. Evaluation of Unmodified Rice Husk Waste as an Eco-Friendly Sorbent to Remove Mercury: A Study Using Environmental Realistic Concentrations. *Water, Air, Soil Pollut.* **2013**, 224 (7), 1599. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1599-9>.
- (58) Laura Tatiana, M. M.; Laura Natalia, G. G.; Silvia, R.; Martha, V. F. The Genomic Study of an Environmental Isolate of Scedosporium Apiospermum Shows Its Metabolic Potential to Degrade Hydrocarbons, Universidad de los Andes, 2017.
- (59) Rodríguez-Estupiñán, P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Modified Surface Chemistry of Activated Carbons. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, 114 (1), 245–251. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2932-z>.
- (60) Toh, R. H.; Lim, P. E.; Seng, C. E.; Adnan, R. Immobilized Acclimated Biomass-Powdered Activated Carbon for the Bioregeneration of Granular Activated Carbon Loaded with Phenol and o-Cresol. *Bioresour. Technol.* **2013**, 143, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.126>.



# CAPITULO 4

## Diseño, construcción y puesta a punto de un fotoreactor para la degradación de fenol con $\text{TiO}_2$ -P25

<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.9b01750>, further permissions related to the material excerpted should be directed to the ACS

### 4.1 Introducción

Actualmente, las investigaciones están orientadas a reducir la carga contaminante de las aguas residuales que son vertidas al medio ambiente. En las últimas décadas, los procesos biológicos y de coagulación se han venido optimizando. Es decir, los tratamientos fisicoquímicos y biológicos han alcanzado sus niveles máximos de descontaminación. Sin embargo, la legislación en los países cada vez se hace más estricta, creando un distanciamiento entre los rendimientos alcanzados por dichos tratamientos y los niveles máximos permitidos. Por esta razón, el desarrollo de nuevas tecnologías se ha investigado con el fin de disminuir la brecha entre los tratamientos convencionales y la estricta legislación existente.

En el capítulo 3 de esta tesis doctoral, se puede evidenciar cómo se integra el proceso de adsorción con biorremediación. En este caso, para altas concentraciones de contaminante es posible emplear el proceso de adsorción, permitiendo obtener una concentración residual que sea tolerable para el MO y que le permita degradar no solo la concentración residual sino regenerar el CA. Sin embargo, algunos de los subproductos de degradación, e inclusive el propio contaminante, no se logran degradar totalmente.

Por esta razón, surge una integración de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) con el fin de mejorar la degradación y descontaminación de los efluentes, lo cual dependerá del tipo de aguas residuales, los contaminantes presentes y sus concentraciones. De esta manera, los PAO se definen como un conjunto de tecnologías similares, pero no idénticas, que producen principalmente radicales hidroxilos (no exclusivamente), que son efectivos en los procesos de degradación de sustancias orgánicas e inorgánicas con el fin de llevarlos hasta su completa mineralización<sup>1</sup>.

Dentro los PAO se encuentran diferentes procesos tales como fenton, ozonización, ultrasonidos, microondas, radiación  $\lambda$ , electroquímicos y oxidación húmeda. La fotocatálisis heterogénea es también considerada una línea de investigación dentro de los PAO<sup>2,3</sup>, en esta se emplea un semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , entre otros) que al ser irradiado con luz UV produce especies de oxígeno reactivos como por ejemplo radicales hidroxilos, los cuales permiten degradar compuestos orgánicos difíciles de eliminar por métodos tradicionales<sup>4</sup>.



Para llevar a cabo estas reacciones se requieren de fotoreactores que deben cumplir con ciertas características, que van desde su diseño hasta los materiales que se van a emplear en su construcción. Es así que se requiere materiales que sean transparentes y que permitan la mayor transmitancia de los rayos UV hacia la muestra, por ejemplo, el vidrio y los fluoropolímeros (FP). Sin embargo, estos últimos deben incrementar su espesor con el fin de aumentar su resistencia, pero comprometiendo la transmitancia.

De esta manera, el material que comúnmente se emplea en la construcción de fotoreactores es el vidrio, su eficiencia en la transmitancia depende del tipo, si es común, borosilicato (Pyrex®) y cuarzo. En el caso del vidrio común, se ha encontrado que la transmitancia disminuye dependiendo de la concentración de hierro, mientras que en el borosilicato, se observa una mayor transmitancia a longitudes de onda entre 350-400 nm. Finalmente, el vidrio cuarzo es el que presenta mayor transmitancia en todo el rango UV, pero su elevado costo es su principal desventaja<sup>5</sup>.

Con el fin de optimizar la irradiación UV hacia el catalizador, otro parámetro que se debe evaluar es el uso de materiales que permitan una alta reflectancia. En su construcción, se han empleado diferentes materiales entre los que se encuentran espejos de plata, los cuales presentan alta reflectividad en el espectro visible, pero no en longitudes de onda entre 300-400 nm, dado que en su proceso de fabricación se emplea vidrio común como cubierta protectora que absorbe la radiación UV que lo atraviesa. Por esta razón, el aluminio se emplea comúnmente, pues dentro sus principales propiedades se encuentra una alta reflectancia a longitudes de onda entre 200-800 nm. Sin embargo, debido a diferentes condiciones ambientales y de uso, el material se oxida y va perdiendo su característica reflectiva<sup>6</sup>. Es así que en el diseño de fotoreactores es importante tener en cuenta dichas características con el fin de aprovechar la mayor radiación UV posible.

Generalmente en aplicaciones fotocatalíticas el semiconductor se irradia con fotones, los cuales deben suministrar una energía igual o superior a la energía de banda prohibida. Así pues, se requiere de una cantidad mínima de energía específica para que se lleve a cabo esta transición, lo cual se logra con lámparas UV. En la construcción de fotoreactores, las lámparas que más se emplean son: vapor de mercurio a alta presión, mercurio a baja presión, fluorescente azul, xenón, entre otras<sup>7</sup>. No obstante, en el mercado existen lámparas UV para aplicaciones específicas que son de fácil acceso y económicas, por ejemplo: UV-B para reptiles, fines decorativos, germicidas, salud y belleza, entre otros.

El semiconductor que comúnmente se emplea es el  $\text{TiO}_2$ , debido a que presenta características fisicoquímicas como: tamaño de cristal, área superficial específica, estructura de poro y alta capacidad superficial de grupos hidroxilo, las cuales determinan su alta actividad fotocatalítica<sup>8-10</sup>. Los resultados obtenidos en otras investigaciones muestran que su uso en suspensión permite una alta transferencia de masa entre el catalizador y contaminante.

De los compuestos orgánicos considerados como contaminantes, se encuentra el fenol que, según la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de América (EUA), es considerado como contaminante prioritario, debido a que su límite permisible de  $< 1 \text{ mg L}^{-1}$  ha sido ampliamente estudiado en reacciones fotocatalíticas, razón por la cual se asume como una molécula de referencia para la evaluación del diseño de reactores<sup>11,12</sup>.

En la determinación de los parámetros óptimos que afectan la reacción, hay comportamientos que se logran comprender mediante el uso de recursos informáticos que se convierten en herramientas, las cuales permiten modelar enfoques realistas de los fenómenos. Dentro de los programas de modelación se encuentran COMSOL y Multiphysics, pues estos brindan representaciones precisas de las características físicas de un modelo, por ejemplo el perfil de temperatura, la presión, la velocidad de un fluido o incluso la trayectoria de una partícula sólida que interactúa con un fluido.

En este capítulo, se presenta el diseño y construcción de un fotoreactor económico<sup>13</sup>, en el cual se evalúan los parámetros óptimos de reacción en la degradación de fenol con  $\text{TiO}_2$ <sup>14,15</sup> y finalmente se modela el efecto de la agitación para explicar los resultados experimentales obtenidos.

## 4.2 Metodología Experimental

### 4.2.1 Reactivos

- Fotocatalizador: Oxido de Titanio (IV) (Aeroxide ® Degussa P25, Sigma Aldrich), tamaño de partícula primario 21 nm, pureza 99.5 %.
- Soluciones de fenol: una solución stock de 1000 ppm fue preparada pesando 1 g de fenol y disolviéndolo en agua (Tipo I) en un balón volumétrico. Posteriormente, se preparó la curva de calibración con soluciones de 5, 10, 25, 33, 50, 75 y 100 ppm, la determinación se realizó en un espectrofotómetro UV, Thermo Spectronic, Genesys 5.

### 4.2.2 Equipos

- Plancha de calentamiento MaXtir TM 500 con sensor de temperatura de contacto externo/directo. El sensor se usó dentro de la solución para verificar que la temperatura siempre fuera constante; las temperaturas estudiadas fueron de 25, 35, 45 y 53 °C. Las velocidades de agitación usadas fueron 200, 400, 475 y 800 rpm con un agitador magnético de longitud de 5 cm y diámetro 1 cm.

## 4.3 Resultados y discusión

### 4.3.1 Construcción del fotoreactor

En el proceso de construcción del fotoreactor se empleó un secador de uñas de gel (Gel Curing UV Lamp) con las siguientes características: 4 lámparas de 9 W con una longitud de onda máxima de 365 nm, temporizador de 120 segundos (tiempo de curado de los geles UV), dimensiones de 100 x 220 x 240 mm y peso de 1.7 kg (ver Figura 4.1).

El sistema Gel Curing UV Lamp fue desensamblado en las siguientes partes: circuito electrónico (ver Figura 4.2), lámparas UV (9 W, 365 nm), papel adhesivo de aluminio y cubierta plástica protectora. Casi todas las partes fueron empleadas en el diseño del fotoreactor, excepto la cubierta protectora. En primer lugar, el circuito electrónico fue puesto en una caja de módulo electrónico con las funciones de encendido-apagado y temporizador, esto con el fin de protegerlo de factores ambientales.



Figura 4.1. Equipo UV para el secado de gel de uñas (Fuente: autores)

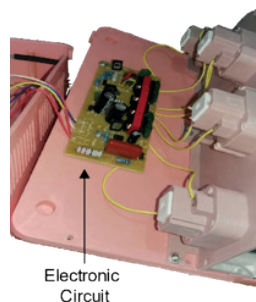


Figura 4.2. Circuito electrónico del equipo UV (Fuente: autores)

Para el diseño del fotoreactor fue importante evaluar primero el tipo de vidrio a emplear en su construcción, en este caso se evaluaron tres tipos: común, borosilicato y cuarzo. De los tres tipos de vidrio se obtuvieron láminas de 12 x 45 mm con espesor de 3 mm, las cuales fueron evaluadas en un espectrofotómetro UV-Vis (Genesys 5) con el objetivo de determinar el % de transmitancia en un rango de longitudes de onda entre 300-500 nm (ver Figura 4.3).

En la Figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos por espectrofotometría UV. Se puede apreciar que en el rango visible entre 400-500 nm, los tres materiales presentan un 100 % de transmitancia. Sin embargo, se encontró diferencias en el rango UV-A (315-380 nm), en el cual el cuarzo exhibió 100 % de transmitancia. En el caso de los otros dos tipos de vidrio se encontró una reducción del porcentaje de transmitancia a una longitud de onda de 300 nm; para el vidrio común la reducción fue de 40 %, mientras que para el borosilicato de 1.3 %.

Esta disminución en la transmitancia de estos materiales comparada con el cuarzo está relacionada con la presencia de hierro. De acuerdo con los valores reportados desde fábrica, el vidrio cuarzo presenta un porcentaje de  $3.6 \times 10^{-5}$  en comparación con el porcentaje del vidrio común de 0.07. Es interesante resaltar que el porcentaje de transmitancia, de manera general, es inversamente proporcional a la concentración de hierro<sup>16</sup>. De acuerdo a los resultados obtenidos, se decidió construir el fotoreactor en borosilicato debido a que la longitud de onda máxima de las lámparas empleadas es de 365 nm, a esta longitud de onda para este tipo de vidrio se observa un 99.7 % de transmitancia.

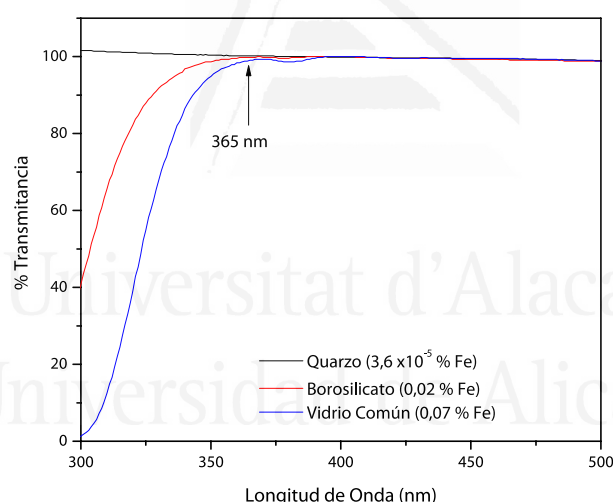


Figura 4.3. Valores de transmitancia para los diferentes tipos de vidrio

#### 4.3.2 Diseño del fotoreactor

En reacciones fotocatalíticas se deben controlar diferentes variables que se tienen en cuenta al momento de diseñar el fotoreactor. Dentro de estas variables se pueden enunciar: pH, temperatura, velocidad de agitación, disposición de la lámpara, flujo radiante y concentración inicial. Así, se requiere que la instrumentación necesaria para controlar estas variables se tenga en cuenta en el diseño, pues estas contribuyen en la velocidad de degradación y al entendimiento de su mecanismo. En la Figura 4.4 se muestra el diseño propuesto del fotoreactor, teniendo en cuenta las variables enunciadas que controlan la velocidad de degradación.

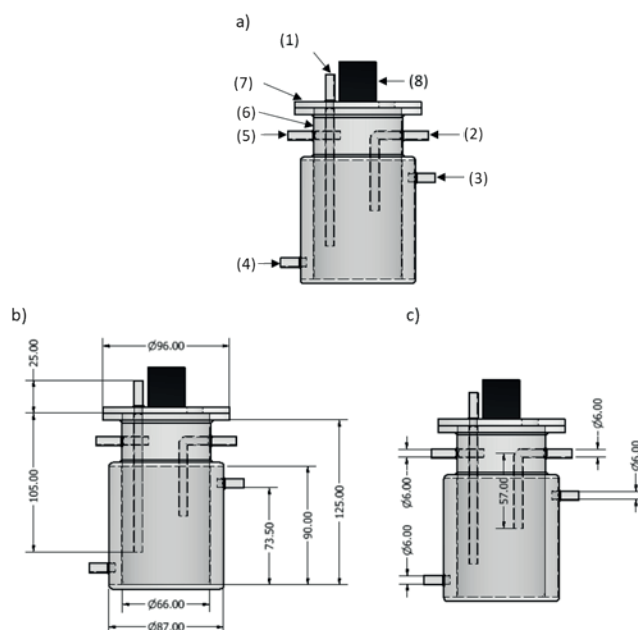


Figura 4.4. a) Vista frontal del reactor que consta de las siguiente partes: (1) toma de muestra, (2) entrada de gas ( $N_2$ ,  $O_2$  o aire), (3) entrada agua (baño termostatado), (4) salida agua (baño termostatado), (5) salida de gas (productos de reacción), (6) cuerpo del reactor, (7) tapa reactor, (8) lámparas UV; b) Vista frontal del fotoreactor (dimensiones en mm); c) Vista frontal dimensiones de las entradas y salidas del fotoreactor (dimensiones en mm).

En el diseño del fotoreactor que se muestra en la Figura 4.4, el tubo (1) (12.5 cm de alto;  $\varnothing = 0.6$  cm) es empleado en la toma de muestra para posterior análisis, el cual se conecta a una jeringa de 5 mL para su respectiva extracción. El tubo en L (2) (sección interna: 5.7 cm de alto largo;  $\varnothing = 0.6$  cm) es empleado como entrada de gases según se requiera ( $N_2$ ; Aire;  $O_2$ ; Ninguno). El cuerpo del fotoreactor consiste en dos tubos concéntricos ( $\varnothing = 6.6$  y  $\varnothing = 8.7$  cm) por donde circula agua para termostatar el sistema, el tubo (3) es salida de agua y (4) es entrada de agua, conectado a un recirculador. El tubo (5) se emplea como salida de gases para análisis, debido a que se genera  $CO_2$  como producto final de la mineralización de compuestos orgánicos. El cuerpo del fotoreactor (6) y la tapa (7) presentan un sello esmerilado, que se refuerza con abrazaderas de teflón y una abrazadera metálica al diámetro de cuerpo y tapa. La parte (6) también tiene dos lámparas UV de 9 W (Total = 18 W) cada una con un máximo de longitud de onda de 365 nm y un voltaje de funcionamiento de 120 V.

La tapa del fotoreactor se construye con el mismo material del cuerpo (vidrio Pyrex). En la vista superior (Figura 4.5) se observa (1) toma muestra cuyas medidas fueron definidas anteriormente, (9) orificio (espesor del vidrio de alto;  $\varnothing = 0.6$  cm) y rosca GL 25 abierta en la parte superior con septum graduable, esto con el objetivo de poner diferentes instrumentos (pHmetro, termómetro, titulador, termocupla). El orificio (10) presenta un  $\varnothing = 1.2$  cm para conectar un pHmetro. Todas las entradas y salidas están diseñadas con llaves de paso o roscas GL 25 para analizar diferentes variables en la reacción, según parámetros de evaluación. En caso de que no se requieran, los orificios podrán ser sellados con el fin de eliminar interferentes ambientales al momento de evaluar las muestras.

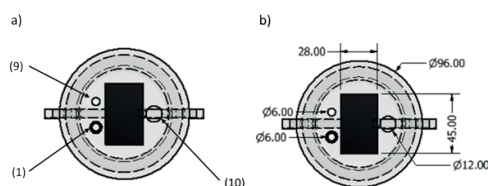


Figura 4.5. a) Vista superior del reactor: (1) tubo para toma de muestra, (9) conexión para otros instrumentos, (10) conexión para pH-meter; b) vista superior del reactor con medidas en mm.

### 4.3.3 Determinación de los parámetros óptimos de reacción

Para evaluar los parámetros óptimos se determinó la velocidad de reacción. Para ello se ajustaron los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo primer orden con una constante de velocidad aparente, que representa tanto el fenómeno de adsorción como el de reacción (Ecuación 4.1).

$$\ln(Ct/Co) = k_r k_{ad} t = k_{app} t \quad (4.1)$$

Donde  $Co$  corresponde a la concentración inicial y  $C$  a la concentración a un determinado tiempo ( $t$ ). Si el experimento se ajusta al modelo de pseudo primer orden, entonces se obtiene una función lineal graficando  $\ln(Co/C)$  vs.  $t$ .

#### 4.3.3.1 Determinación de la masa óptima del fotocatalizador

La primera variable estudiada en condiciones de reacción fue la influencia de la cantidad de masa. Para ello se emplearon diferentes cantidades: 10, 50, 77, 100, 150 y 200 mg. Las velocidades en función de la masa se muestran en la Figura 4.6, donde se puede apreciar que para masas menores a 100 mg la velocidad de reacción va incrementando, por ejemplo, comparando la masa de 10 con 100 mg, se observa un incremento del 33%. Sin embargo, a masas mayores de 100 mg no hay aumento significativo en la velocidad de reacción, esta tendencia se debe a un efecto de apantallamiento que ocurre entre las partículas, creando una barrera para los fotones incidentes a las partículas que se encuentran mas distanciadas del centro de la lámpara. De hecho, es interesante resaltar que la máxima velocidad de degradación se obtiene para 100 mg equivalente a  $0.07 \text{ h}^{-1}$ , en este caso, se requiere una carga para el reactor de  $0.4 \text{ g/L}$ .

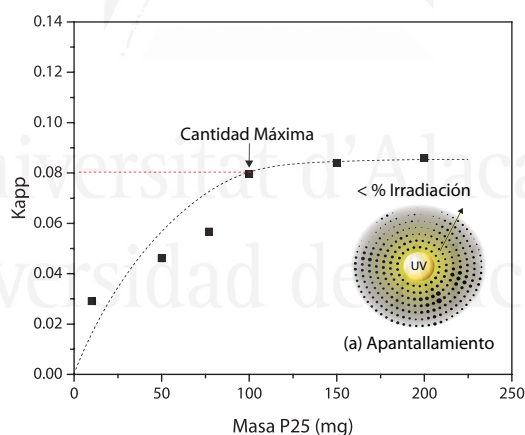


Figura 4.6. Influencia de la masa del catalizador en la velocidad de reacción. Condiciones experimentales: concentración de fenol 100 ppm, velocidad de agitación 800 rpm,  $T: 25^\circ \text{C}$ .

#### 4.3.3.2 Influencia de la velocidad de agitación

Los resultados de la velocidad de degradación en función de la velocidad de agitación se muestran en la Figura 4.7. En ella se observa que a medida que se incrementa la velocidad de agitación entre 200–400 rpm también se incrementa la velocidad de degradación, alcanzando un valor máximo cercano a 500 rpm (475 rpm) de  $0.44 \text{ h}^{-1}$ , esto indica que las partículas se encuentran totalmente irradiadas y homogéneamente distribuidas en el reactor. Ahora bien, a bajas velocidades de agitación se observa un efecto de sedimentación del fotocatalizador (Figura 4.7 (a)), mientras que en velocidades superiores a 475 rpm, se observa que las partículas no se encuentran distribuidas homogéneamente, pues se crea un vórtice que por efecto de la fuerza centrífuga desplaza el fotocatalizador hacia las paredes del reactor (Figura 4.7 (b)) disminuyendo la velocidad de degradación.

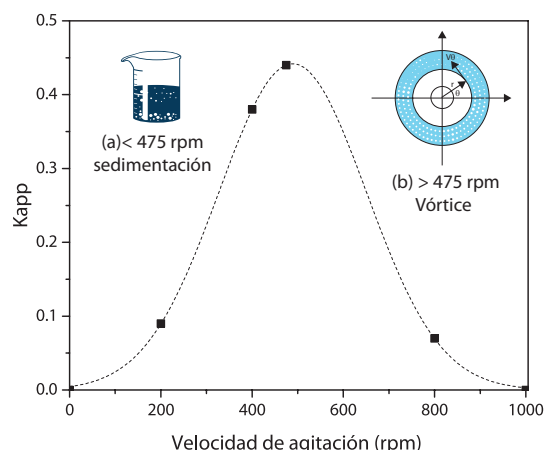


Figura 4.7. Efecto de la velocidad de agitación. Condiciones experimentales: concentración de fenol 100 ppm, 100 mg de catalizador, T: 25 °C. (a) Sedimentación a baja velocidad y (b) vórtice a alta concentración.

#### 4.3.3.3 Efecto de la longitud de onda

Otro parámetro estudiado en la reacción de fotodegradación es el efecto de la longitud de onda, debido a que la velocidad varía en función de la fuente de luz, pues esta estimula a los fotocatalizadores. Es decir, para estimular al fotocatalizador se requiere la suficiente energía para producir fotoelectro huecos ( $h^+$ ) reactivos que produzcan especies de oxígeno reactivas<sup>17</sup>. En el caso del  $TiO_2$  se requiere una energía igual a 3.02 eV, la cual se suministra a longitudes de onda menores a 400 nm.

Es importante resaltar que en una reacción fotocatalítica puede llevarse a cabo en paralelo con un proceso fotolítico, en el cual el contaminante absorbe radiación y producir reacciones específicas, proceso que se conoce como fotólisis. En este caso, se evaluaron dos longitudes de onda 254 y 365 nm, en la Figura 4.8 se observa que el proceso de fotólisis ocurre a una longitud de onda de 254 nm (lámpara TUV Phillips, 9 Watts), mientras que a una longitud de 365 nm no se evidenció interacción entre la fuente de la luz y el fenol, permaneciendo a través del tiempo constante la concentración.

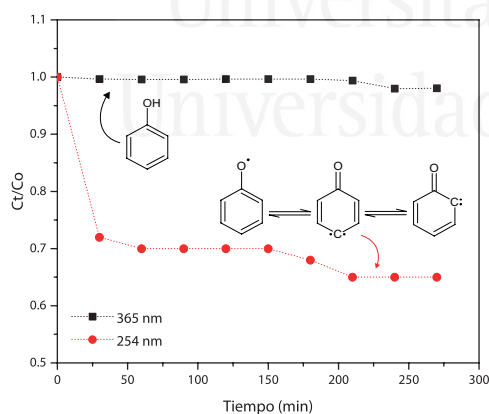


Figura 4.8. Influencia de la longitud de onda sobre la velocidad de reacción. Condiciones experimentales: concentración de fenol 100 ppm, 100 mg de catalizador. Velocidad de agitación: 475 rpm y T: 25 °C.

#### 4.3.3.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

En la Figura 4.9 se muestra que la velocidad de reacción aumenta proporcionalmente con la temperatura, alcanzando un valor máximo a 53 °C el cual se alcanzó por efecto del calentamiento de la lámpara. Además, se observa que el ajuste experimental de los datos al modelo de pseudo primer orden tiene una dependencia de la temperatura y es importante resaltar que los procesos de adsorción se caracterizan por ser exotérmicos<sup>3</sup>. Es decir, la adsorción de reactivos se favorece a bajas temperaturas, mientras que la desorción de productos lo hace a mayores temperaturas. De esta manera, teniendo en cuenta las presiones de vapor del fenol a 25 y 50 °C, las cuales equivalen a 0.29 y 3.5 mbar respectivamente, se seleccionó como temperatura óptima 35 °C.



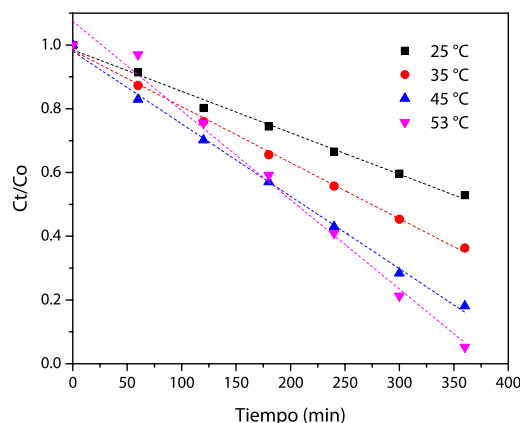


Figura 4.9. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Condiciones experimentales: concentración de fenol 100 ppm, 100 mg de catalizador. Velocidad de agitación: 475 rpm.

De esta manera, teniendo en cuenta la influencia de la temperatura se determinó la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius (Ecuación 4.2)<sup>18</sup>.

$$k_{app} = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.2)$$

Donde  $k_{app}$  es la velocidad aparente de reacción, A Factor de Arrhenius,  $E_a$  energía de activación (J), R constante ideal de los gases correspondiente a 8.314 J/K mol y T temperatura de reacción (K).

La expresión lineal de la ecuación de Arrhenius se muestra en la Ecuación 4.3:

$$\ln k_{app} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.3)$$

La energía de activación ( $E_a$ ) se obtuvo graficando  $\ln K_{app}$  vs.  $1/T$  (Figura 4.10), en la cual la pendiente equivale a  $-E_a/R$  y el intercepto corresponde a  $\ln A$ . De esta manera, los datos experimentales se ajustaron a una función lineal con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9975, indicando que la cinética de primer orden presenta un alto grado de precisión. Así, de la pendiente se obtuvo que la energía de activación corresponde a 21.95 kJ/mol valores similares a lo reportado por otros investigadores<sup>18</sup> (21.44 kJ/mol). Esto indica que la degradación de contaminantes orgánicos puede ser descrita por la teoría del estado de transición, en la cual se asume la existencia de un equilibrio entre el complejo activado estable y el reactante.

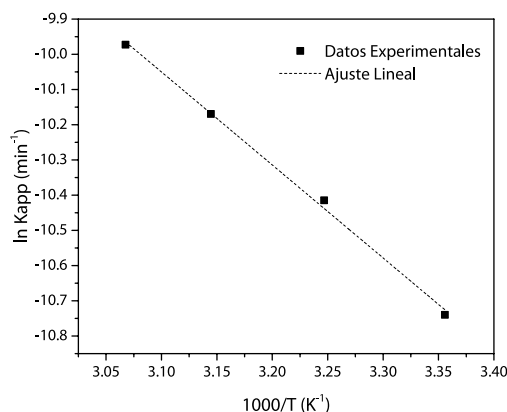


Figura 4.10. Determinación de Energía de Activación: Ecuación de Arrhenius. Los parámetros termodinámicos se determinaron empleando la ecuación lineal de Henry Eyring (Eq. 4.4)<sup>19</sup>

$$\ln\left(\frac{k_{app}}{T}\right) = \ln\left(\frac{K_b}{h}\right) + \frac{\Delta^\ddagger S^0}{R} - \frac{\Delta^\ddagger H^0}{RT} \quad (4.4)$$

Los valores de  $\Delta^\ddagger H^0$  y  $\Delta^\ddagger S^0$  se calcularon graficando  $\ln(k_{app}/T)$  vs.  $1/T$  (ver Figura 4.11) donde  $K_b$  es la constante de Boltzmann ( $1.3805 \times 10^{-23}$  J/K),  $h$  la constante de Planck ( $6.6261 \times 10^{-34}$  J/s), la pendiente (m) es igual  $-\frac{\Delta^\ddagger H^0}{R}$  y el intercepto equivale a  $\frac{\Delta^\ddagger S^0}{R}$

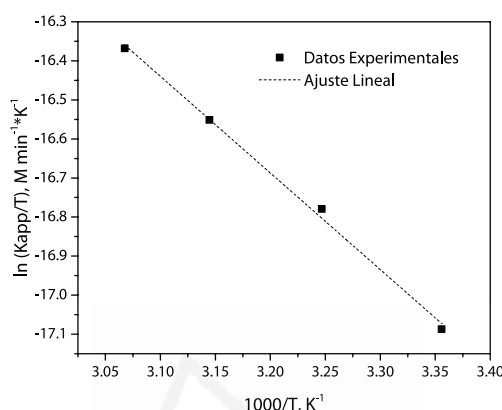


Figura 4.11. Parámetros termodinámicos determinados por la ecuación de Henry Eyring

La energía libre de Gibbs estándar se determina usando los valores de  $\Delta^\ddagger H^0$  y  $\Delta^\ddagger S^0$  en la Ecuación 4.5:

$$\Delta^\ddagger G^0 = \Delta^\ddagger H^0 - T\Delta^\ddagger S^0 \quad (4.5)$$

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros termodinámicos determinados para la reacción de fotodegradación de fenol con P25. Se puede apreciar que a medida que incrementa la temperatura aumenta la  $K_{app}$ . Sin embargo, se ha determinado que la temperatura influye en varios procesos tales como: **I)** la velocidad interfacial de transferencia del electrón al oxígeno se ve afectada, debido a que la velocidad de recombinación incrementa ligeramente con el aumento de la  $T^{20}$ ; **II)** los electrohuecos localizados en la superficie de los átomos de oxígeno son estabilizados, debido a la adsorción de moléculas de agua<sup>21</sup>; y **III)** la temperatura tiene un efecto sobre los procesos de adsorción/desorción que aumentan la velocidad, esto se explica por la disponibilidad de sitios activos para que se lleve a cabo la reacción.

Tabla 4.1. Parámetros termodinámicos de la reacción de fotodegradación de fenol

T (K)	Kapp (min <sup>-1</sup> )	ln(kapp/T)	Teoría de Arrhenius			Teoría Estado de Transición			
			Ea (kJ/mol)	A	R <sup>2</sup>	$\Delta^\ddagger H^0$ (kJ/mol)	$\Delta^\ddagger S^0$ (kJ/mol)	$\Delta^\ddagger G^0$ (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
298	0.0013	-17.09	21.95	0.15	0.9975	20.57	-0.270	101.2	0.9970
308	0.0018	-16.78						103.9	
318	0.0023	-16.55						106.6	
326	0.0028	-16.37						108.7	

El valor de entalpía obtenido  $\Delta^\ddagger H^0 = 20.57$  kJ/mol muestra que el proceso de fotodegradación es un proceso endotérmico. Sobre esta base, las reacciones en fotocatalisis heterogénea requieren la absorción de fotones por parte del fotocatalizador para producir pares electron-huecos. Sin embargo, esta energía es específica para cada fotocatalizador, por ejemplo, la degussa P25 requiere longitudes de onda menores a 400 nm. La energía libre de Gibbs indica que se lleva a cabo un proceso no espontáneo asociado a una adsorción débil entre el fenol y el TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), y la entropía del sistema se hace negativo debido a los diferentes mecanismos que se dan en la degradación del contaminante<sup>22</sup>.

#### 4.3.4 Análisis del efecto de la agitación mediante simulación CFD

Dado los resultados que se obtuvieron experimentalmente acerca del efecto de la agitación, fue necesario realizar una modelación. En este caso, se empleó el software COMSOL Multiphysics® 5.2 implementando un modelo Maquinaria Rotativa para Flujo Laminar con el objetivo de determinar el perfil de velocidad dentro del fotoreactor e identificar la aparición de zonas muertas de agitación (Figura 4.12).

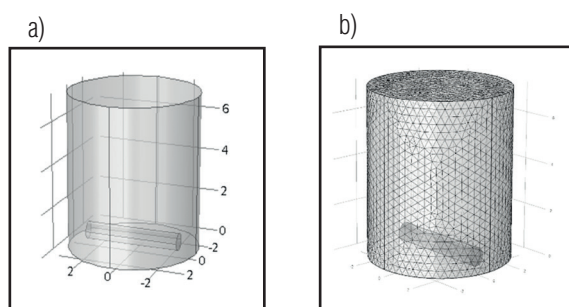


Figura 4.12. CFD y modelo de rastreo de partícula: geometría y malla. a) Geometría del reactor con una capacidad de 250 mL y del agitador magnético, b) Malla con 106882 dominios.

Para llevar a cabo las simulaciones se realizaron algunas suposiciones: **I)** la velocidad de agitación después de un breve periodo se hace constante; **II)** las paredes del reactor se consideran antideslizantes; **III)** el fluido fue modelado como isotérmico incompresible, en este caso se empleó agua como fluido de referencia, debido a que la concentración de fenol es tan baja que no altera las propiedades del fluido. Las condiciones empleadas fueron las óptimas determinadas experimentalmente: 45 °C, 1 atm, velocidad inicial de 0 m/s y velocidad de agitación de 475 rpm.

En este caso, se determinó la velocidad de las partículas y su distribución para velocidades de agitación entre 100, 300 y 475 rpm. Sin embargo, para velocidades mayores a 475 rpm se encontró que el régimen pasa de ser laminar a turbulento. En la Figura 4.13 se muestra cómo las partículas cambian su velocidad a medida que aumenta la velocidad de agitación. De manera general, se observa que existen zonas con velocidades de cero para las tres velocidades de agitación, las cuales se presentan en el centro del reactor. Las velocidades empleadas en este estudio están asociadas a regímenes de baja turbulencia por lo que las partículas pueden ser homogéneamente distribuidas.

En este punto es interesante destacar que los resultados que se obtienen mediante la simulación se correlacionan con los resultados obtenidos experimentalmente (Figura 4.7). A bajas velocidades (ver Figura 4.13 (a-b)) se observa que la velocidad de las partículas en promedio es de 0.2 m/s lo que causa su sedimentación. Sin embargo, cuando la velocidad de agitación aumenta a 475 rpm se observa un aumento en la velocidad a valores de 0.3-0.5 m/s asegurando una mejor distribución del fotocatalizador.

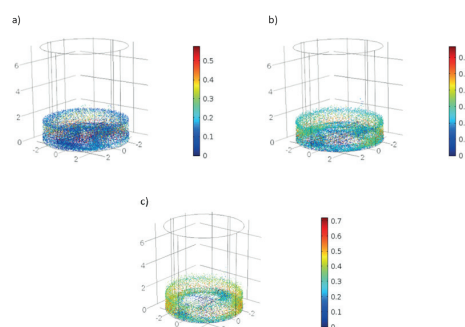


Figura 4.13. Velocidades y trayectorias de las partículas para diferentes velocidades de agitación a) 100 b) 300 and c) 475 rpm.

#### 4.4 Conclusiones

Se diseñó un fotoreactor con diferentes funcionalidades cuyo objetivo fue evaluar diferentes variables que influyen en las reacciones fotocatalíticas. La molécula que se empleó es el fenol por ser un contaminante prioritario y una molécula de referencia en diferentes trabajos de investigación. De los resultados obtenidos, se encontró que según la disposición de la lámpara es posible seleccionar el material de vidrio a emplear. En este caso, la lámpara concéntrica permite usar el vidrio Pyrex, comercialmente más económico, y que a la longitud de onda de trabajo permite mayores porcentajes de transmitancia.

Las lámparas empleadas en la construcción del fotoreactor se emplean comúnmente en equipos para secado de uñas de gel, las cuales presentan un pico máximo de 365 nm (UV-B) y son de bajo costo. Las condiciones óptimas que se encontraron fueron: 100 mg de  $\text{TiO}_2$ , temperatura de 45 °C y velocidad de agitación de 475 rpm con la que se obtiene una velocidad de degradación de  $0.0023 \text{ min}^{-1}$ .

Por otro lado, se encontró que radiaciones UV-C generan reacciones de fotólisis en ausencia del fotocatalizador. Los parámetros termodinámicos obtenidos se validan con los resultados experimentales del presente estudio y se correlacionan con las características del proceso, en otras palabras, con un valor de entalpía (20.57 kJ/mol) característico de un proceso endotérmico que requiere una fuente energética (luz UV); de los valores de energía libre de Gibbs que evidencian un proceso no espontáneo por las diferentes reacciones que deben llevarse a cabo.

Finalmente, el efecto de la velocidad de agitación obtenido experimentalmente fue modelado mediante el software COMSOL, el cual muestra que a velocidades menores a 475 rpm se presenta un régimen laminar, pero conforme la velocidad aumenta la distribución de las partículas se hace más homogénea. Sin embargo, a velocidades superiores a 475 rpm pasa de tener un régimen laminar a uno turbulento, donde la distribución no es homogénea, y el efecto de apantallamiento determinado en los datos experimentales se justifica con los datos obtenidos mediante la modelación.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 4.5 Referencias

- (1) Joseph, C. G.; Li Puma, G.; Bono, A.; Krishnaiah, D. Sonophotocatalysis in Advanced Oxidation Process: A Short Review. *Ultrasonics Sonochemistry*. Elsevier June 1, **2009**, pp 583–589. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.002>.
- (2) Dewil, R. New Perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J. Environ. Manage.* **2017**, 195, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.
- (3) Herrmann, J. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal. Today* **1999**, 53 (1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- (4) Herrmann, J. M. Fundamentals and Misconceptions in Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, 216 (2–3), 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.015>.
- (5) Huang, C.; Yao, W.; T-Raissi, A.; Muradov, N. Development of Efficient Photoreactors for Solar Hydrogen Production. *Sol. Energy* **2011**, 85 (1), 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.11.004>.
- (6) Huang, C.; Yao, W.; T-Raissi, A.; Muradov, N. Development of Efficient Photoreactors for Solar Hydrogen Production. *Sol. Energy* **2011**, 85 (1), 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.SOLENER.2010.11.004>.
- (7) Ahmad, S. I.; Christensen, L.; Baron, E. History of UV Lamps, Types, and Their Applications. In *Advances in Experimental Medicine and Biology*; Springer New York LLC, **2017**; Vol. 996, pp 3–11. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-56017-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56017-5_1).
- (8) Yu, J.; Yu, J. C.; Leung, M. K. P.; Ho, W.; Cheng, B.; Zhao, X.; Zhao, J. Effects of Acidic and Basic Hydrolysis Catalysts on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous Titania. *J. Catal.* **2003**, 217 (1), 69–78. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00034-4).
- (9) Mino, L.; Zecchina, A.; Martra, G.; Rossi, A. M.; Spoto, G. A Surface Science Approach to TiO<sub>2</sub> P25 Photocatalysis: An in Situ FTIR Study of Phenol Photodegradation at Controlled Water Coverages from Sub-Monolayer to Multilayer. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, 196, 135–141. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.05.029>.
- (10) Li Puma, G.; Brucato, A. Dimensionless Analysis of Slurry Photocatalytic Reactors Using Two-Flux and Six-Flux Radiation Absorption–Scattering Models. *Catal. Today* **2007**, 122 (1–2), 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.027>.
- (11) Emeline, A. V.; Zhang, X.; Murakami, T.; Fujishima, A. Activity and Selectivity of Photocatalysts in Photodegradation of Phenols. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 211–212, 154–160. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.11.078>.
- (12) Fu, C.-C.; Juang, R.-S.; Huq, M. M.; Hsieh, C.-T. Enhanced Adsorption and Photodegradation of Phenol in Aqueous Suspensions of Titania/Graphene Oxide Composite Catalysts. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, 67, 338–345. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.07.043>.
- (13) Vaiano, V.; Sacco, O.; Pisano, D.; Sannino, D.; Ciambelli, P. From the Design to the Development of a Continuous Fixed Bed Photoreactor for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 137, 152–160. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2015.06.023>.
- (14) Palacio, M.; Rossi, L.; Fariás Hermosilla, M. E.; Rosso, J. A.; Villabrille, P. I.; Martin, M. V. Selective Photodegradation of Phenol in the Presence of a Commercial Humic Acid. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, 5 (6), 5540–5546. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.10.021>.
- (15) Ivanova, S.; Penkova, A.; Hidalgo, M. del C.; Navío, J. A.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. Á.; Odriozola, J. A. Synthesis and Application of Layered Titanates in the Photocatalytic Degradation of Phenol. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 163, 23–29. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.07.048>.
- (16) Gálvez, J. B.; Rodríguez, S. M. UNESCO Digital Library. In *Online documento de programa o de reunión Solar detoxification*; **2003**; p 246.
- (17) Zhang, J.; Nosaka, Y. Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO<sub>2</sub> of Different Crystalline Types. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (20), 10824–10832. <https://doi.org/10.1021/jp501214m>.
- (18) Naeem, K.; Weiqian, P.; Ouyang, F. Thermodynamic Parameters of Activation for Photodegradation of Phenolics. *Chem. Eng. J.* **2010**, 156 (2), 505–509. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.10.026>.
- (19) Ghasemi, Z.; Younesi, H.; Zinatizadeh, A. A. Kinetics and Thermodynamics of Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Petroleum Refinery Wastewater over Nano-TiO<sub>2</sub> Supported on Fe-ZSM-5. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, 65, 357–366. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.05.039>.
- (20) Tafen, D. N.; Prezhdo, O. V. Size and Temperature Dependence of Electron Transfer between CdSe Quantum Dots and a TiO<sub>2</sub> Nanobelt. **2015**. <https://doi.org/10.1021/jp5110278>.
- (21) Litke, A.; Su, Y.; Tranca, I.; Weber, T.; Hensen, J. M.; Hofmann, J. P. Role of Adsorbed Water on Charge Carrier Dynamics in Photoexcited TiO<sub>2</sub>. **2017**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00472>.
- (22) Jaihindh, D. P.; Verma, A.; Chen, C. C.; Huang, Y. C.; Dong, C. L.; Fu, Y. P. Study of Oxidation States of Fe- and Co-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Energy Materials and Their Visible-Light-Driven Photocatalytic Behavior. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44 (30), 15892–15906. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.150>.

# CAPITULO 5

## Parametrización mediante la regla de Cramer en la degradación de fenol y sus subproductos en un proceso fotocatalítico con nanopartículas de $\text{TiO}_2$

### 5.1 Introducción

La presencia de compuestos orgánicos en fuentes hídricas es considerada como una de las principales causas de contaminación, debido a los diferentes procesos de industrialización que esta conlleva. Sin duda alguna, el agua es una sustancia esencial para todos los seres vivos, por lo que un acceso confiable se considera un desafío global<sup>1</sup>. Por esta razón, se han empleado diferentes tipos de tratamientos físicos, biológicos y químicos con el fin de reducir su concentración. Sin embargo, algunos compuestos resisten a ser degradados y persisten en el medio durante un tiempo prolongado, a este grupo de contaminantes se les conoce como contaminantes refractarios, tales como alcanos clorados, pesticidas, herbicidas, bencenos, clorofenoles y fenoles.

Es así como el mercado global del fenol entre los años 2011 y 2018 mostró un incremento de 3.4 % y se estima que, para el periodo 2019-2024, incremente en un 5.2 %, debido a su alta demanda en diferentes procesos industriales, como por ejemplo en la producción de adhesivos, antioxidantes, colorantes, desinfectantes, explosivos, lacas, nylon, pesticidas, plastificantes, resinas, reveladores fotográficos, entre otros<sup>2</sup>. Derivado de su uso se ha encontrado diferentes concentraciones de fenol en aguas residuales<sup>3</sup>, sin embargo, de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA por sus siglas en inglés) el límite de fenol en aguas superficiales debe ser menor a 0.001 mg/L, y se considera tóxico para los seres humanos a concentraciones entre 9-25 ppm<sup>4</sup>.

En este orden de ideas, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) son considerados como metodologías eficientes en la mineralización de fenol, debido a que están basados en la producción y uso de especies altamente oxidantes<sup>5</sup>. Dentro de los PAO se encuentra la fotocatálisis heterogénea, considerada como una metodología emergente pues permite alcanzar la mineralización total de algunos contaminantes refractarios, incluso a baja concentración, disminuyendo la toxicidad de los efluentes<sup>6</sup>.



De los fotocatalizadores más empleados y que se han estudiado en los últimos 50 años<sup>7</sup>, se encuentra el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, pues presenta características tales como: estabilidad bajo diferentes condiciones fisicoquímicas, disponibilidad comercial, semiconductor, baja toxicidad, fotoestabilidad y eficiencia bajo irradiación UV<sup>8,9</sup>. La actividad fotocatalítica puede ser determinada empleando como molécula de referencia el fenol, pues su mecanismo de fotodegradación con  $\text{TiO}_2$  ha sido ampliamente estudiado<sup>10,11</sup>, encontrándose que los principales intermediarios son: benzoquinona, catecol, hidroquinona y resorcinol. De esta manera, la identificación y cuantificación de los intermediarios es importante, pues algunos de los subproductos pueden llegar a ser más tóxicos que el contaminante, como por ejemplo la benzoquinona, uno de los primeros subproductos que es considerado más tóxico en comparación al fenol<sup>12</sup>.

En este contexto, la técnica empleada en la identificación y cuantificación de los intermediarios es la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC)<sup>13-15</sup>, resultados que pueden complementarse y correlacionarse con métodos como Carbón Orgánico Total (COT)<sup>16,17</sup> y Carbón Orgánico Disuelto (COD)<sup>18</sup>. Otra de las técnicas empleadas en el seguimiento de la cinética de degradación de fenol es la espectroscopia UV/VIS, considerada como una técnica simple y rápida que permite obtener resultados cercanos a otros métodos de referencia. Sin embargo, los estudios encontrados se centran en el seguimiento de la concentración de fenol<sup>19</sup>, dejando de lado los principales subproductos de degradación.

En algunas investigaciones se emplea HPLC con detector espectrofotométrico, en el cual se evalúan los principales subproductos de acuerdo con sus longitudes de máxima absorción: 245 nm (benzoquinona), 270 nm (fenol), 273 nm (resorcinol), 275 nm (catecol) y 285 nm (hidroquinona). Es así que, conociendo sus longitudes de máxima absorción, es posible analizar simultáneamente el contaminante y sus intermediarios, de manera que se puede parametrizar su cuantificación mediante la formulación de un sistema de ecuaciones, que pueda ser solucionado a través de un teorema del álgebra lineal: la regla de Cramer<sup>20,21</sup>.

En este orden de ideas, el objetivo de este capítulo es aplicar la regla de Cramer para la determinación de la concentración de intermediarios en la fotodegradación de fenol con  $\text{TiO}_2$ , empleando espectroscopia UV-Vis. Sus resultados serán contrastados con los obtenidos por HPLC, considerando que la espectroscopia UV-Vis es una técnica rápida, económica y ambientalmente amigable en la evaluación de diferentes materiales en fotocatálisis.

## 5.2 Metodología experimental

### 5.2.1 Reactivos

Se empleó dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ -P25) Evonik como fotocatalizador, el cual presenta las siguientes características: área superficial entre 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , composición de 80 % anatasa y 20 % rutilo y tamaño de partícula primaria de 21 nm (TEM). Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo empleando fenol, benzoquinona, resorcinol, catecol e hidroquinona grado analítico (> 99 % Sigma-Aldrich). Adicionalmente, en los análisis se empleó agua tipo I y metanol grado HPLC.

### 5.2.2 Ensayos fotocatalíticos

Los ensayos de fotodegradación de fenol se llevaron en un fotoreactor Batch de diseño local (ver Capítulo 4), el cual está construido con una doble chaqueta en Pyrex, con una capacidad de 415 mL y dos lámparas UV de 9W, cada una con un máximo de emisión de 365 nm, las cuales están inmersas verticalmente en la solución (ver Figura 5.1). El flujo fotónico determinado mediante actinometría de ferrioxalato de potasio fue de  $9.37 \times 10^{15}$  fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

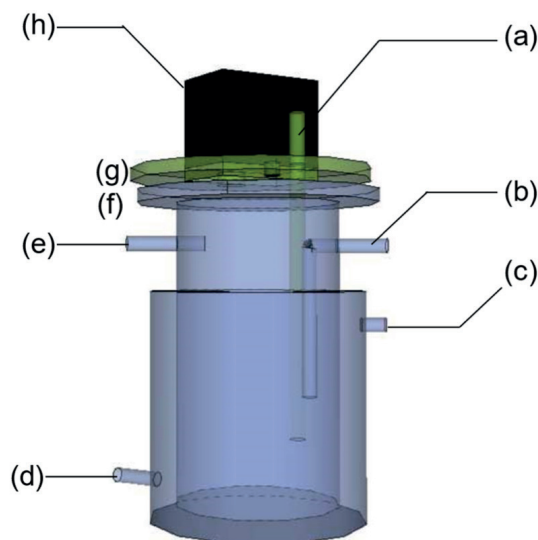


Figura 5.1. Configuración del fotoreactor. (a) Toma de muestra; (b) Entrada de gas; (c) Salida de agua baño termostático; (d) Entrada de agua baño termostático; (e) Salida de gas; (f) Cuerpo reactor; (g) Tapa fotoreactor; (h) Lámparas UV.

Para los ensayos de fotodegradación, se emplearon 100 mg de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  en un volumen de 250 mL de una solución de fenol de 100 ppm, manteniendo una velocidad de agitación de 475 rpm y una temperatura de 35 °C. Antes de iniciar la irradiación, el experimento se mantuvo en oscuridad y agitación para al alcanzar el equilibrio de adsorción; posteriormente, se inició la irradiación durante un periodo de 6 horas, en el cual durante cada hora se tomó una alícuota de 2 mL. Cada muestra se pasó por un filtro PVDF de un tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , que fue analizada mediante espectroscopia UV-Vis (Thermo Scientific, modelo Genesys) y HPLC (Thermo Scientific, modelo Dionex 3000) con detector de diodos. En el caso del HPLC, se empleó una columna C18 de fase reversa (ProntoSIL: 125 mm x 4 mm,  $\text{dp} = \mu\text{s m}$ ), utilizando como fase móvil una mezcla metanol: agua 5:95 %

### 5.2.3 Curvas de calibración

La solución patrón de fenol se preparó disolviendo 1 g en 1 L de agua tipo I (1000 ppm), mientras que para los subproductos se prepararon soluciones patrón de 500 ppm. De esta manera, el rango de la curva de calibración de fenol que se empleó fue de 1-100 ppm, entre tanto, para los subproductos se usó un rango entre 1-50 ppm. Finalmente, en el proceso de parametrización del fenol como de sus subproductos en la regla de Cramer, se utilizaron soluciones de 100 ppm, excepto para la benzoquinona, la cual se determinó a una concentración de 8 ppm.

## 5.3 Resultados y discusión

### 5.3.1 Parametrización de la regla de Cramer

En la Figura 5.2 se observa los barridos correspondientes al fenol y los subproductos de su fotodegradación, obteniendo los picos de máxima absorción que corresponden a benzoquinona (BQ): 245 nm; fenol (FEN): 270 nm; resorcinol (RS): 273 nm; catecol (CT): 275 nm; e hidroquinona (HQ): 285 nm. Como se mencionó, para el caso de la BQ se empleó una solución de 8 ppm, debido a que en esta concentración se observó un pico definido en comparación al obtenido a una concentración de 100 ppm.

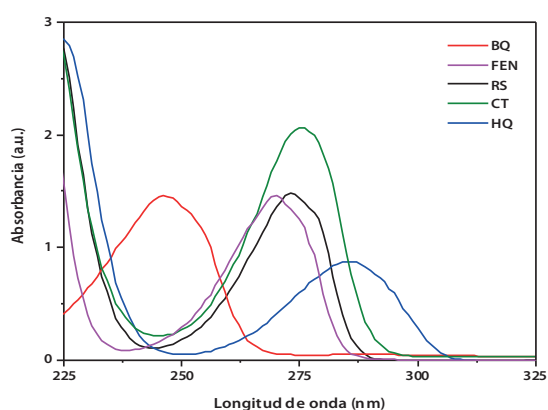


Figura 5.2. Barridos de fenol e intermediarios. Línea roja: BQ; Línea rosa: FEN; Línea Negra: RS; Línea Verde: CT; Línea Azul: HQ.

La absorbancia está definida por la ley de Lambert-Beer, en la que se plantea una correlación con la concentración del analito. En otras palabras, el espectro de absorción representa los valores de absorbancia en función de la longitud de onda (nm), por lo que los estándares de referencia pueden ser definidos mediante las siguientes ecuaciones 5.1-5.5:

$$A_{BQ}(\lambda) = \varepsilon_{BQ}(\lambda) b C_{BQ,S} \quad (5.1)$$

$$A_{FEN}(\lambda) = \varepsilon_{FEN}(\lambda) b C_{FEN,S} \quad (5.2)$$

$$A_{RS}(\lambda) = \varepsilon_{RS}(\lambda) b C_{RS,S} \quad (5.3)$$

$$A_{CT}(\lambda) = \varepsilon_{CT}(\lambda) b C_{CT,S} \quad (5.4)$$

$$A_{HQ}(\lambda) = \varepsilon_{HQ}(\lambda) b C_{HQ,S} \quad (5.5)$$

En donde  $A_i$  corresponde a la absorbancia del analito  $i$  a una longitud de onda  $\lambda$  (nm);  $\varepsilon$  a la absorptividad del analito ( $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ );  $b$  la longitud del paso óptico (cm);  $C_i$  concentración del analito (M) y los subíndices E (estándar) y M (mezcla), respectivamente.

$$A_M(\lambda) = \varepsilon_{BQ}(\lambda) b C_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(\lambda) b C_{FEN,M} + \varepsilon_{RS}(\lambda) b C_{RS,M} + \varepsilon_{CT}(\lambda) b C_{CT,M} + \varepsilon_{HQ}(\lambda) b C_{HQ,M} \quad (5.6)$$

Sin embargo, es necesario analizar la mezcla a las longitudes de máxima absorción de cada uno de sus componentes, obteniendo así las ecuaciones 5.7-5.11:

$$A_M(245) = \varepsilon_{BQ}(245)bC_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(245)bC_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(245)bC_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(245)bC_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(245)bC_{HQ,M} \quad (5.7)$$

$$A_M(270) = \varepsilon_{BQ}(270)bC_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(270)bC_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(270)bC_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(270)bC_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(270)bC_{HQ,M} \quad (5.8)$$

$$A_M(273) = \varepsilon_{BQ}(273)bC_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(273)bC_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(273)bC_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(273)bC_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(273)bC_{HQ,M} \quad (5.9)$$

$$A_M(275) = \varepsilon_{BQ}(275)bC_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(275)bC_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(275)bC_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(275)bC_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(275)bC_{HQ,M} \quad (5.10)$$

$$A_M(285) = \varepsilon_{BQ}(285)bC_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(285)bC_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(285)bC_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(285)bC_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(285)bC_{HQ,M} \quad (5.11)$$

Debido a que “b” es una constante en todos los experimentos, correspondiente al espesor de la celda igual a 1 cm, las ecuaciones 5.7-5.11 se reducen a las ecuaciones 5.12-5.16:

$$A_M(245) = \varepsilon_{BQ}(245)C_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(245)C_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(245)C_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(245)C_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(245)C_{HQ,M} \quad (5.12)$$

$$A_M(270) = \varepsilon_{BQ}(270)C_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(270)C_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(270)C_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(270)C_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(270)C_{HQ,M} \quad (5.13)$$

$$A_M(273) = \varepsilon_{BQ}(273)C_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(273)C_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(273)C_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(273)C_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(273)C_{HQ,M} \quad (5.14)$$

$$A_M(275) = \varepsilon_{BQ}(275)C_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(275)C_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(275)C_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(275)C_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(275)C_{HQ,M} \quad (5.15)$$

$$A_M(285) = \varepsilon_{BQ}(285)C_{BQ,M} + \varepsilon_{FEN}(285)C_{FEN,M} + \varepsilon_{RES}(285)C_{RES,M} + \varepsilon_{CAT}(285)C_{CAT,M} + \varepsilon_{HQ}(285)C_{HQ,M} \quad (5.16)$$

De los espectros de absorción determinados en la Figura 5.2 se pueden determinar las absorptividades molares a cada longitud de onda y para cada compuesto de la mezcla. En la Tabla 5.1, se relacionan las absorptividades a las longitudes de máxima absorción para los 5 compuestos objeto de estudio, valores que son reemplazados en las ecuaciones reducidas 5.12-5.16, obteniendo las ecuaciones 5.17-5.21:

**Tabla 5.1.** Absorptividades molares ( $\epsilon$ , L/(mol\*cm)) a la longitud de máxima absorción de cada compuesto

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{BQ}$	$\epsilon_{FEN}$	$\epsilon_{RS}$	$\epsilon_{CT}$	$\epsilon_{HQ}$
245	19568	146	117	234	95.6
270	743	1378	1497	1962	452
273	622	134	1625	2230	574
275	608	125	1587	2294	651
285	635	83.0	324	1046	962

$$A_M(245) = 19568_{BQ}(245)C_{BQ,M} + 146_{FEN}(245)C_{FEN,M} + 117_{RS}(245)C_{RS,M} + 234_{CAT}(245)C_{CAT,M} + 95.6_{HQ}(245)C_{HQ,M} \quad (5.17)$$

$$A_M(270) = 743_{BQ}(270)C_{BQ,M} + 1378_{FEN}(270)C_{FEN,M} + 1497_{RS}(270)C_{RS,M} + 1962_{CAT}(270)C_{CAT,M} + 452_{HQ}(270)C_{HQ,M} \quad (5.18)$$

$$A_M(273) = 622_{BQ}(273)C_{BQ,M} + 134_{FEN}(273)C_{FEN,M} + 1625_{RS}(273)C_{RS,M} + 2230_{CAT}(273)C_{CAT,M} + 574_{HQ}(273)C_{HQ,M} \quad (5.19)$$

$$A_M(275) = 608_{BQ}(275)C_{BQ,M} + 125_{FEN}(275)C_{FEN,M} + 1587_{RS}(275)C_{RS,M} + 2294_{CAT}(275)C_{CAT,M} + 651_{HQ}(275)C_{HQ,M} \quad (5.20)$$

$$A_M(285) = 635_{BQ}(285)C_{BQ,M} + 83.0_{FEN}(285)C_{FEN,M} + 324_{RS}(285)C_{RS,M} + 1046_{CAT}(285)C_{CAT,M} + 962_{HQ}(285)C_{HQ,M} \quad (5.21)$$

Las ecuaciones 5.17-5.21 son sistemas con el mismo número de ecuaciones e incógnitas (5x5). Este sistema de ecuaciones lineales puede resolverse mediante la regla de Cramer, el cual puede ser definido por la ecuación 5.22:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ \vdots + \vdots + \vdots + \vdots &= \vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \quad (5.22)$$

La ecuación 5.22 puede ser escrita de manera general por la ecuación 5.23:

$$Ax = b \quad (5.23)$$

Si la determinante (det)  $A \neq 0$ , el sistema presenta una solución única dada por  $x=A^{-1}b$ , que se puede desarrollar para encontrar dicha solución sin reducción por renglones y sin calcular  $A^{-1}$ . Siendo  $D = \det A$ , se definen  $n$  nuevas matrices descritas por la ecuación 5.24:

$$A_n = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \vdots & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & \vdots & b_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \vdots & b_n \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

Es decir,  $A_i$  es la matriz obtenida al reemplazar la columna  $i$  de  $A$  por  $b$ . Por último, sea  $D_1 = \det A_1, \dots, D_n = \det A_n$ . Si  $A$  es una matriz  $5 \times 5$  y suponiendo que el  $\det A \neq 0$ ; entonces la solución única al sistema  $Ax=b$  está dada por la ecuación 5.25:

$$x_1 = \frac{D_1}{D}, x_2 = \frac{D_2}{D}, \dots, x_5 = \frac{D_5}{D} \quad (5.25)$$

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante HPLC se detectó la presencia únicamente de fenol, hidroquinona y benzoquinona. Por esta razón, el sistema de ecuaciones  $5 \times 5$  se reduce a un sistema  $3 \times 3$ , de manera que la parametrización en la determinación de los intermediarios por espectroscopía UV-Vis puede ser resuelta mediante la regla de Cramer; las ecuaciones empleadas para su solución están dadas por las ecuaciones 5.26-5.28:

$$A_M(245) = 19568_{BQ}(245)C_{BQ,M} + 146_{FEN}(245)C_{FEN,M} + 95.6_{HQ}(245)C_{HQ,M} \quad (5.26)$$

$$A_M(270) = 743_{BQ}(270)C_{BQ,M} + 1378_{FEN}(270)C_{FEN,M} + 452_{HQ}(270)C_{HQ,M} \quad (5.27)$$

$$A_M(285) = 635_{BQ}(285)C_{BQ,M} + 83.0_{FEN}(285)C_{FEN,M} + 962_{HQ}(285)C_{HQ,M} \quad (5.28)$$

### 5.3.2 Fotodegradación de fenol

En la Figura 5.3 se muestran los barridos espectrales en función del tiempo para la reacción de fotodegradación del fenol con  $TiO_2$ -P25. En estos experimentos, se puede observar el desplazamiento del pico de máxima absorción característico del fenol, lo cual está asociado con la formación de intermediarios en la reacción de degradación, esto se hace más evidente en las dos últimas horas donde se observa una desaparición del espectro característico del fenol.



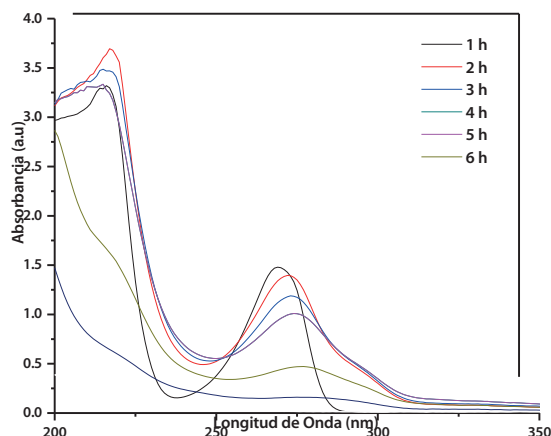


Figura 5.3. Seguimiento de la fotodegradación de fenol en función del tiempo por espectrofotometría UV-Vis

De esta manera, se determinaron por hora las absorbancias a cada longitud de onda de los intermediarios benzoquinona (245 nm), fenol (270 nm) e hidroquinona (285 nm), de acuerdo con los resultados obtenidos por HPLC. Así, los valores alcanzados de la mezcla son reemplazados en las ecuaciones 5.26-5.28; los datos generales se resumen en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Absorbancias a cada longitud de máxima absorción para la mezcla de la reacción de fotodegradación de fenol

Tiempo (h)	$A_M$ (245 nm)	$A_M$ (270 nm)	$A_M$ (285 nm)
0	0.159	1.495	0.122
1	0.334	1.348	0.343
2	0.258	1.095	0.425
3	0.283	0.900	0.507
4	0.208	0.640	0.435
5	0.171	0.423	0.371
6	0.115	0.211	0.238

Teniendo en cuenta los valores de degradación de fenol a su longitud de onda de 270 nm, se obtiene una conversión del 86 %. Ahora bien, resolviendo el sistema 3x3 mediante la regla de Cramer, se puede determinar la cinética de desaparición de fenol y aparición de intermediarios que se muestra en la Figura 5.4, en este caso, se obtiene una conversión de fenol del 94 % obteniendo así una desviación del 8 %.

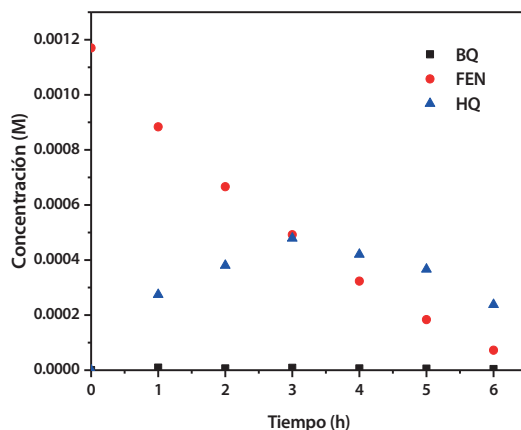


Figura 5.4. Cinética de fotodegradación de fenol e intermediarios determinada mediante la regla de Cramer

Se deduce entonces, de los resultados mencionados y en otras investigaciones, que el proceso de oxidación de fenol está acompañado por un proceso de adsorción en la superficie del  $\text{TiO}_2$ -P25, en donde se da la reacción de fenol con radicales hidroxilos producidos después de la irradiación UV. Estos radicales presentan un carácter electrófilo que atacan los átomos de carbono con alta densidad electrónica en posiciones orto o para. Es decir, los radicales fenoxi pueden reaccionar con radicales hidroxilos para formar benzoquinona, hidroquinona e hidroxibencenos<sup>22</sup> (ver Figura 5.5).

De la resolución del sistema de ecuaciones y teniendo en cuenta los resultados obtenidos por HPLC, no se detectó concentración de catecol y resorcinol, resultados que están correlacionados con su reactividad y el pH en que se lleva la reacción. En este caso, la formación de catecol requiere medio ácido para que se pueda generar un ataque electrofílico en la posición orto del fenol, entre tanto, debido a la alta inestabilidad de la molécula meta-sustituida (resorcinol), se ha determinado que este compuesto se degrada directamente en ácidos<sup>23</sup>. Entre tanto, como se observa en la Figura 5.4, el principal intermediario detectado es la hidroquinona, producido por la hidroxilación en la posición para del fenol y este se encuentra en equilibrio tautomérico con la benzoquinona, la cual es detectada en menor concentración.

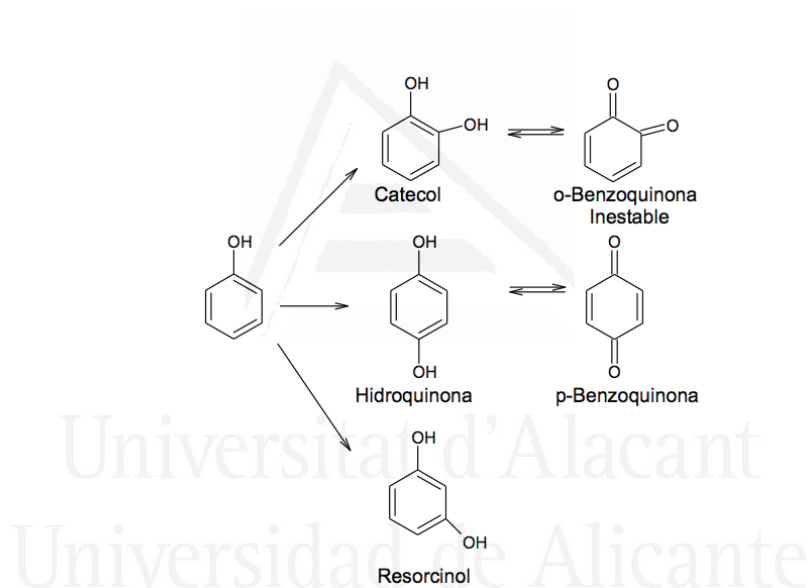


Figura 5.5. Mecanismo de degradación de fenol para los compuestos determinados por espectroscopia UV-Vis

Con los resultados obtenidos a partir de la parametrización de la regla de Cramer (ver Figura 5.4), se realizó el balance de masa de carbono teniendo en cuenta la desaparición de fenol y la relación existente entre la HQ+BQ que se encuentra en equilibrio tautomérico<sup>14</sup>. Es así como se obtiene la Figura 5.6, en la cual se observa que el C total sigue una función monótona decreciente. Y con el criterio de la segunda derivada, se encontró que a partir de la hora 3 se obtiene un máximo correspondiente a la mayor concentración producida de HQ, luego decrece su concentración debido a la formación de ácidos orgánicos de cadena corta, los cuales fueron identificados tanto por espectroscopia UV como por HPLC.

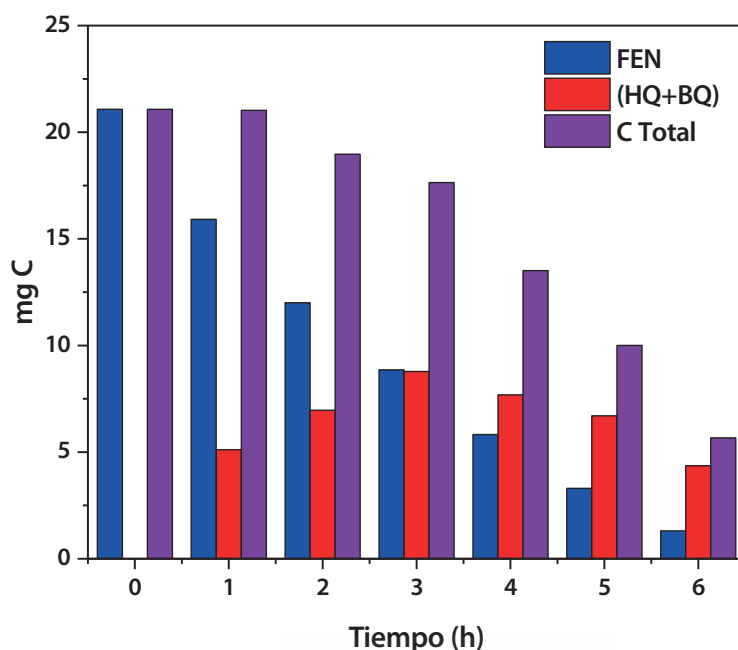


Figura 5.6. Balance de materia de C en la reacción de fotodegradación de Fenol a partir de los resultados de la regla de Cramer

### 5.3.3 Espectroscopía UV-Vis vs. HPLC

Los resultados obtenidos en la degradación de fenol fueron evaluados mediante dos técnicas analíticas: HPLC y espectroscopia UV. En la Figura 5.7 se realiza un análisis de regresión lineal de los datos experimentales, donde el coeficiente de determinación obtenido fue de 0.9712. Los métodos reportados en la literatura de HPLC y que se llevaron a cabo en este trabajo, presentan tiempos de retención de 20 minutos, incrementando el tiempo total de experimentación. Finalmente, la espectroscopia UV en comparación al HPLC, es una técnica simple, rápida, exacta y precisa. Esta técnica se convierte en una alternativa económica, de menor tiempo de análisis (1 min) y de fácil acceso en la determinación de fenol e intermediarios, en un proceso fotocatalítico que puede ser parametrizado con la regla de Cramer.

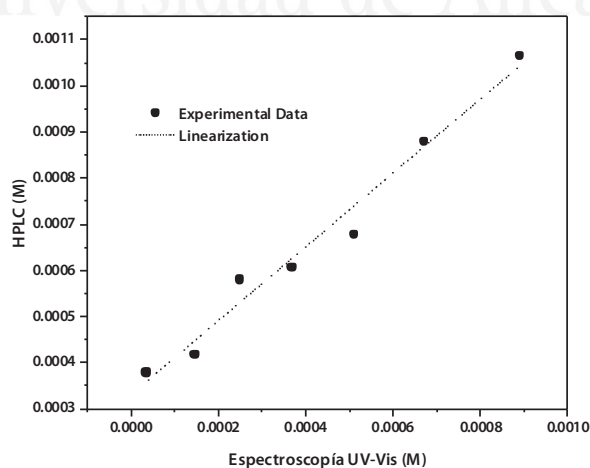


Figura 5.7. Comparación en la determinación de fenol por HPLC y los resultados parametrizados mediante espectroscopia UV-Vis

## 5.4 Conclusiones

La regla de Cramer, teorema aplicado en el álgebra lineal en la resolución de sistemas de ecuaciones lineales, fue empleada en la determinación de la concentración de dos intermediarios (benzoquinona e hidroquinona) en la fotodegradación de fenol con  $\text{TiO}_2$ -P25.

Los resultados por HPLC permitieron reducir el sistema de ecuaciones  $5 \times 5$  a  $3 \times 3$ , ya que no se detectó concentración de catecol y resorcinol como consecuencia de las condiciones bajo las cuales se llevaron los experimentos.

Por otro lado, se observó que mediante la parametrización de la regla de Cramer se determinó como principal intermediario la hidroquinona, seguida por la benzoquinona con la cual se encuentra en equilibrio. De esta manera, se observa que mediante los datos obtenidos se obtuvo una conversión del 86 %, mientras que con la parametrización se alcanzó una conversión del 94 % posterior a 6 horas de irradiación.

Ahora, en las dos técnicas empleadas, para evaluar la degradación de fenol: HPLC y espectroscopia UV-Vis, se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.9712 y una desviación del 10 %. Si bien ambas técnicas son eficientes, precisas y exactas, el tiempo total en el HPLC es mayor en comparación a la espectroscopia UV-Vis. Sin embargo, la espectroscopia UV-Vis se considera una técnica de fácil acceso, económica y ambientalmente amigable, que puede ser empleada en la determinación de subproductos de fotodegradación; y combinada con el teorema de Cramer permite determinar algunos intermediarios de reacción en la evaluación de fotocatalizadores.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 5.5 Referencias

- (1) Sousa, J. C. G.; Ribeiro, A. R.; Barbosa, M. O.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. A Review on Environmental Monitoring of Water Organic Pollutants Identified by EU Guidelines. *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V. February 15, **2018**, pp 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>.
- (2) Raza, W.; Lee, J.; Raza, N.; Luo, Y.; Kim, K. H.; Yang, J. Removal of Phenolic Compounds from Industrial Waste Water Based on Membrane-Based Technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry March 25, **2019**, pp 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024>.
- (3) Mohammadi, S.; Kargari, A.; Sanaeepur, H.; Abbassian, K.; Najafi, A.; Mofarrah, E. Phenol Removal from Industrial Wastewaters: A Short Review. *Desalin. Water Treat.* **2015**, 53 (8), 2215–2234. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883327>.
- (4) Kamel, R. M.; Shahat, A.; Anwar, Z. M.; El-Kady, H. A.; Kilany, E. M. Efficient Dual Sensor of Alternate Nanomaterials for Sensitive and Rapid Monitoring of Ultra-Trace Phenols in Sea Water. *J. Mol. Liq.* **2020**, 297, 111798. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111798>.
- (5) Martínez-López, S.; Lucas-Abellán, C.; Serrano-Martínez, A.; Mercader-Ros, M. T.; Cuartero, N.; Navarro, P.; Pérez, S.; Gabaldón, J. A.; Gómez-López, V. M. Pulsed Light for a Cleaner Dyeing Industry: Azo Dye Degradation by an Advanced Oxidation Process Driven by Pulsed Light. *J. Clean. Prod.* **2019**, 217, 757–766. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.230>.
- (6) Subramonian, W.; Wu, T. Y.; Chai, S. P. Photocatalytic Degradation of Industrial Pulp and Paper Mill Effluent Using Synthesized Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>: Treatment Efficiency and Characterizations of Reused Photocatalyst. *J. Environ. Manage.* **2017**, 187, 298–310. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.024>.
- (7) Lan, Y.; Lu, Y.; Ren, Z. Mini Review on Photocatalysis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Solar Applications. *Nano Energy*. September **2013**, pp 1031–1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.
- (8) Velasco, L. F.; Fonseca, I. M.; Parra, J. B.; Lima, J. C.; Ania, C. O. Photochemical Behaviour of Activated Carbons under UV Irradiation. *In Carbon*, **2012**; Vol. 50, pp 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.042>.
- (9) Li, G.; Zhao, X. S. Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium-Containing Mesoporous SBA-15. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (10), 3569–3573. <https://doi.org/10.1021/ie0514253>.
- (10) Matos, J.; Laine, J.; Herrmann, J. M. Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania. *J. Catal.* **2001**, 200 (1), 10–20. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3191>.
- (11) Matos, J.; Miralles-Cuevas, S.; Ruiz-Delgado, A.; Oller, I.; Malato, S. Development of TiO<sub>2</sub>-C Photocatalysts for Solar Treatment of Polluted Water. *Carbon N. Y.* **2017**, 122, 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.091>.
- (12) Turkey, O.; Barış, S.; Öztürk, H.; Öztürk, B.; Seker, M. G. Toxicological Profile of 1,4-Benzoquinone and Its Degradation By-Products during Electro-Fenton, Electrocoagulation, and Electrosynthesized Fe(VI) Oxidation. *J. Environ. Eng. (United States)* **2018**, 144 (12). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001467](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001467).
- (13) Dubale, A. A.; Ahmed, I. N.; Chen, X. H.; Ding, C.; Hou, G. H.; Guan, R. F.; Meng, X.; Yang, X. L.; Xie, M. H. A Highly Stable Metal-Organic Framework Derived Phosphorus Doped Carbon/Cu<sub>2</sub>O Structure for Efficient Photocatalytic Phenol Degradation and Hydrogen Production. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (11), 6062–6079. <https://doi.org/10.1039/c8ta12544a>.
- (14) Bandoz, T. J.; Policicchio, A.; Florent, M.; Li, W.; Poon, P. S.; Matos, J. Solar Light-Driven Photocatalytic Degradation of Phenol on S-Doped Nanoporous Carbons: The Role of Functional Groups in Governing Activity and Selectivity. *Carbon N. Y.* **2020**, 156, 10–23. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.037>.
- (15) Al-Hamdi, A. M.; Sillanpää, M.; Dutta, J. Intermediate Formation during Photodegradation of Phenol Using Lanthanum Doped Tin Dioxide Nanoparticles. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, 42 (4), 3055–3069. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2197-9>.
- (16) Zaidan, L. E. M. C.; de Lima Sales, R. V.; de Almeida Salgado, J. B.; da Silva, A. M. R. B.; Napoleão, D. C.; Rodríguez-Díaz, J. M.; Marques, O. M.; Benachour, M.; da Silva, V. L. Photodegradation Applied to the Treatment of Phenol and Derived Substances Catalyzed by TiO<sub>2</sub>/BiPO<sub>4</sub> and Biological Toxicity Analysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24 (7), 6002–6012. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5952-y>.
- (17) Casillas, J. E.; Tzompantzi, F.; Castellanos, S. G.; Mendoza-Damián, G.; Pérez-Hernández, R.; López-Gaona, A.; Barrera, A. Promotion Effect of ZnO on the Photocatalytic Activity of Coupled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Composites Prepared by the Sol – Gel Method in the Degradation of Phenol. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 208, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.030>.
- (18) Mecha, A. C.; Onyango, M. S.; Ochieng, A.; Fourie, C. J. S.; Momba, M. N. B. Synergistic Effect of UV–Vis and Solar Photocatalytic Ozonation on the Degradation of Phenol in Municipal Wastewater: A Comparative Study. *J. Catal.* **2016**, 341, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.06.015>.
- (19) Boukhater, H.; Khalaf, H.; Djouadi, L.; Gonzalez, F. V.; Navarro, R. M.; Santaballa, J. A.; Canle, M. Photocatalytic Activity of Mont-La (6%)-Cu<sub>0.6</sub>Cd<sub>0.4</sub>S Catalyst for Phenol Degradation under near UV Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 211, 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.074>.
- (20) Issa, M. M.; Afat, R.; Nejme, M.; Shanab, A. A.; Staden, R.-I. S.-V. Resolution of Ternary Mixture of Aspirin, Atorvastatin, and Clopidogrel by Chemometric-Assisted UV Spectroscopic and Liquid Chromatography Methods. *Int. J. Spectrosc.* **2013**, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/726820>.
- (21) Abdelrahman, M. M. Simultaneous Determination of Cinnarizine and Domperidone by Area under Curve and Dual Wavelength Spectrophotometric Methods. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, 113, 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.120>.
- (22) Emeline, A. V.; Zhang, X.; Murakami, T.; Fujishima, A. Activity and Selectivity of Photocatalysts in Photodegradation of Phenols. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 211–212, 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.078>.
- (23) Villota, N.; Camarero, L. M.; Lomas, J. M.; Legaristi, M. Kinetic Modelling of Photoconversion of Phenol by a Photo-Fenton Reagent and UV. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2014**, 12 (1), 405–416. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2013-0130>.

# CAPITULO 6

## Efecto en la degradación de fenol que tiene un carbón activado obtenido a partir de cuesco de palma africana, empleado como soporte en la inmovilización de $\text{TiO}_2$

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.012>, further permissions related to the material excerpted should be directed to Elsevier

### 6.1 Introducción

La contaminación de agua es considerada como una de las problemáticas de mayor impacto en el último siglo, debido a que las actividades humanas e industriales producen grandes cantidades de contaminantes, los cuales son eliminados sin ninguna planificación que favorezca al medio ambiente. Si bien se usan tecnologías convencionales, se ha observado que la fotocatalisis heterogénea parece ser uno de los métodos más atractivos (capítulos 4 y 5), en este caso la presencia de  $\text{TiO}_2$  permite mineralizar o degradar diferentes contaminantes refractarios a bajas concentraciones y en condiciones ambientales<sup>1,2</sup>.

El  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador que más se emplea en la degradación de fenol debido a sus características ópticas y eléctricas, estabilidad química y bajo costo. Sin embargo, su distribución de tamaño de partícula ha sido estimada entre 5-60 nm, lo que hace que su separación sea un inconveniente, en especial en sistemas a gran escala<sup>3,4</sup>. Entre tanto, los materiales carbonosos han sido empleados como adsorbentes<sup>5</sup>, soportes catalíticos<sup>6</sup> y catalizadores<sup>7</sup>. Dentro de estos materiales se puede encontrar negro de carbón, grafitos, grafenos y carbones activados, entre otros.

Los CA son los adsorbentes que más se emplean en el tratamiento de agua potable y residual, ya que poseen características tales como estabilidad en medio ácido y básico, diferentes grupos superficiales y distribuciones de tamaño de poro. En la preparación de CA se ha determinado que los precursores deben presentar las siguientes características: **I)** bajo contenido de componentes inorgánicos; **II)** disponibilidad y bajo costo; **III)** tolerancia a la degradación durante el almacenamiento; y **IV)** fácil activación. Es así que, para la obtención de CA, se han empleado materiales lignocelulósicos, como por ejemplo el cuesco de palma africana, considerado como un residuo en el proceso de extracción del aceite.

Durante las dos últimas décadas se han incrementado las hectáreas sembradas de cultivos de palma de aceite (*Elaeis guineese jacq*) en Colombia, por lo que es considerado el cuarto país productor a nivel mundial y el primero en Suramérica.



En el proceso de extracción del aceite los racimos son cosechados, encontrándose que al ser procesados están compuestos de 21 % de aceite, 5 % de almendra y 41 % de biomasa. En esta última, se ha detectado que entre el 5-7 % corresponde a cuesco, el cual está compuesto por 49.6 % de lignina, 30.1 % celulosa y 12.7 % hemicelulosa; estas características han permitido obtener CA a partir de este desecho.

Ahora bien, conociendo las principales características del  $\text{TiO}_2$  y el CA algunos investigadores han encontrado un incremento en la actividad fotocatalítica en sistemas que emplean  $\text{TiO}_2/\text{CA}$ , lo cual está relacionado no solo con factores individuales sino colectivos, asociados con la absorción de luz visible, parámetros texturales y efectos electrónicos interfaciales. Sin embargo, algunos autores afirman que el uso de CA como soporte contribuye a mejorar la dispersión de  $\text{TiO}_2$  por su alta área superficial<sup>8,9</sup>.

De esta manera, el proceso de fotodegradación en sistemas  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  se lleva a cabo por un efecto sinérgico entre ambas fases, el cual está justificado por interacciones débiles entre el  $\text{TiO}_2$ -soporte<sup>10,11</sup>. En conclusión, se puede decir que la actividad fotocatalítica está en función del catalizador y su relación con el material carbonoso, en este último se tiene un efecto positivo, no solamente en la actividad sino en el mecanismo preferencial que es seguido en las reacciones de oxidación y el grado de mineralización<sup>11,12</sup>.

En este capítulo se describe la preparación de CA obtenido a partir de cuesco de palma africana mediante activación química con ácido fosfórico, empleando diferentes % de infiltración de  $\text{TiO}_2$  en CA y su efecto en las propiedades texturales del soporte, con el objetivo de ser aplicados en la degradación de fenol.

## 6.2 Metodología experimental

### 6.2.1 Preparación de CA

En la preparación de CA se empleó cuesco de palma africana, obtenido de una industria de aceite de palma del Departamento de Cesar, Colombia. El precursor fue triturado y tamizado para obtener un tamaño de partícula entre 0.125-0.6 mm, este fue impregnado con una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con un grado de impregnación de 0.60 g P/g de precursor durante dos horas. El material obtenido se llevó a un horno horizontal en atmósfera de nitrógeno (80 mL/min) a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min hasta 450 °C. Finalmente, la muestra se lavó con agua destilada en caliente para remover el exceso de ácido<sup>13</sup>. El proceso de infiltración se llevó a cabo mezclando diferentes proporciones de  $\text{TiO}_2$ -P25 en 25 mL de etanol por dos horas en rotaevaporador; luego se evaporó el etanol y se secó la muestra por 24 horas. Finalmente, la muestra fue lavada con agua destilada a 60 °C y secada por 24 horas para ser empleada en el proceso fotocatalítico.

### 6.2.2 Caracterización textural

Las propiedades texturales de las muestras fueron determinadas por adsorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C y  $\text{CO}_2$  a 0 °C y usando un equipo comercial iQ2 (Quantachrome Instruments). Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 250 °C por un periodo de 3 horas. Los parámetros que se determinaron con esta técnica fueron: **I)** volumen total de poro ( $V_t$ ) a una presión relativa de 0.95; **II)** área superficial aparente BET (SBET), volumen de microporo mediante Dubinin-Astakhov ( $\text{VN}_{2, DA}$ ); y **III)** volumen de mesoporo que se determinó mediante la diferencia entre  $V_t$  y  $\text{VN}_{2, DA}$  (ver Capítulo 2).

La caracterización estructural de  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) empleando un equipo Rigaku Miniflex con  $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$  (1.54051 y 1.54433 Å). Las mediciones se llevaron a cabo en un rango entre  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , con un incremento de paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de parada por paso de 4 segundos. Las propiedades ópticas de los fotocatalizadores se determinaron por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis en un equipo Varyan 100, empleando una esfera de integración, usando como muestra de referencia Spectralon®.

Las microfotografías fueron obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL Modelo 6490-LV con un voltaje de 10 kV. A las muestras no conductoras se les realizó un recubrimiento con oro, en cual se obtiene una película delgada de material conductor en condiciones de baja de presión (10 a 4 Torr).

### 6.2.3 Fotodegradación de fenol

Los fotocatalizadores fueron secados a 100 °C antes de ser empleados en la reacción de fotodegradación. El fotoreactor empleado es de construcción local (ver Capítulo 3), al cual se adicionó 250 mL de una solución de fenol de 100 ppm; la temperatura de reacción fue de 35 °C bajo una agitación de 475 rpm y se adicionó 0.625 g del fotocatalizador; las muestras fueron tomadas cada hora durante un periodo de 6 horas y su concentración se determinó mediante espectroscopía UV a una longitud de 271 nm.

## 6.3 Resultados y discusión

### 6.3.1 Parámetros texturales

En la Figura 6.1 se muestran las isotermas de  $N_2$  a -196 °C obtenidas para los fotocatalizadores preparados. De esta manera, se puede apreciar que para porcentajes de infiltración entre el 10-15 % hay un incremento en la superficie en un 27.8 %; en contraste, cuando se incrementa el porcentaje de impregnación a 20 %, se observa una disminución en el área superficial en un 2.8 % en comparación al CA original. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC las isotermas se clasifican en tipo I (b), las cuales son características para materiales con micro-mesoporosidad estrecha.

En la Figura 6.2 se observa que el porcentaje de microporosidad disminuye en un 33 % a medida que se incrementa el porcentaje de impregnación en comparación al CA original, lo cual está relacionado con un bloqueo de la porosidad por partículas de  $TiO_2$  que se han soportado en el CA. Sin embargo, la mesoporosidad se incrementa entre 4.98 % y 32.9 % a medida que se aumenta el porcentaje de impregnación. Por otra parte, se observa que en el rango de presiones relativas entre  $0.8 < P/P_0 < 0.99$  la isoterma no es totalmente horizontal, y a  $P/P_0 = 1$  el volumen adsorbido final se incrementa debido a la presencia del  $TiO_2$ .

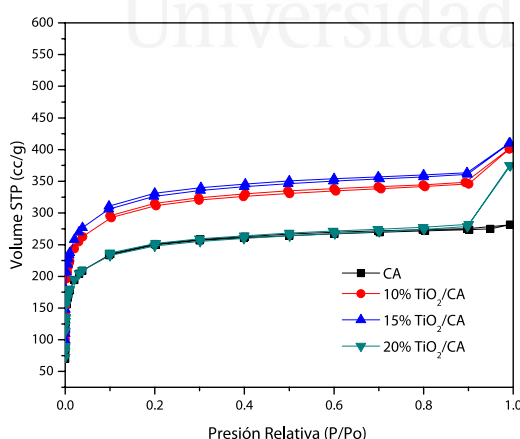


Figura 6.1. Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a -196 °C

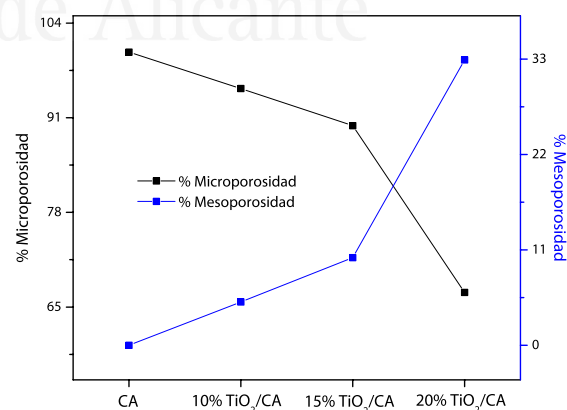


Figura 6.2. Porcentaje de impregnación y mesoporosidad: efecto de la impregnación

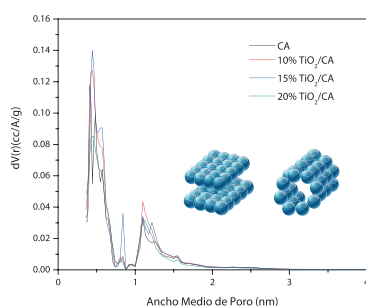
En la Tabla 6.1 se muestran los valores obtenidos para la superficie específica BET, volumen de microporo determinado por el modelo de Dubinin-Astakhov (DA), volumen de mesoporo y volumen total. Se puede observar que los valores  $n$  obtenidos para el modelo DA se encuentran en el rango entre 1-1.5, valores característicos para una distribución de microporos heterogénea. Los resultados obtenidos de microporosidad por el modelo DA se correlacionan con los valores de volumen de microporo empleando el kernel QSDFT poro rendija/cilíndrico.

**Tabla 6.1.** Parámetros texturales determinados mediante isotermas de  $N_2$  a  $-196^\circ C$

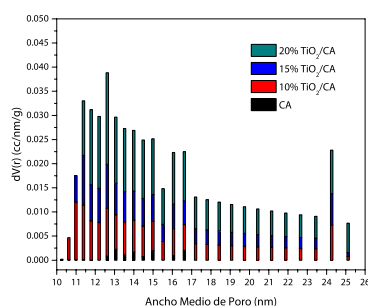
Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Dubinin-Astakhov				$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	$V_t$ ( $cm^3/g$ )
		$V_0$ ( $cm^3/g$ )	$n$	Radio poro ( $\text{\AA}$ )	$E$ ( $kJ/mol$ )		
CA	903	0.47	1.0	7.4	5.5	0.00	0.47
10% $TiO_2/CA$	1154	0.59	1.0	7.4	5.5	0.03	0.62
15% $TiO_2/CA$	1223	0.57	1.2	7.5	5.8	0.06	0.63
20% $TiO_2/CA$	928	0.39	1.5	7.5	6.1	0.19	0.58

La distribución de tamaño de poro de las muestras determinadas mediante el kernel QSDFT muestra errores de ajuste entre 0.060-0.162 %. En la Figura 6.3 se observa la presencia de un pico máximo para un ancho medio de poro de 1.1 nm. Entre tanto, en el rango de la mesoporosidad se muestra un incremento en el volumen de poro acumulado a partir de los 10 nm (Figura 6.5), debido a la dispersión de  $TiO_2$ -P25 en el soporte. Sin embargo, cuando se analiza la isoterma experimental en escala logarítmica (Figura 6.4), se encuentra que a una presión relativa de  $0.95 > P/P^0 < 1$  hay un aumento en la pendiente solo para las muestras impregnadas, lo cual se atribuye a la presencia de macroporos e indicando que existe una combinación de los parámetros texturales de ambos materiales.

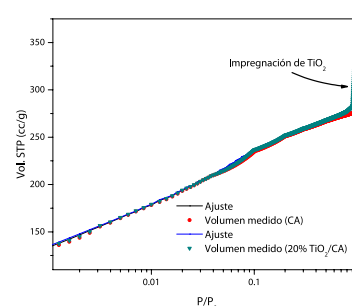
La distribución de tamaños de partícula que presenta el  $TiO_2$ -P25 se ha determinado en otras investigaciones por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), obteniendo una distribución de tamaño de partícula primario entre 9-53 nm<sup>14</sup>; estas partículas que se encuentran aglomeradas pueden ser fácilmente dispersas en etanol. Es así que, analizando la Figura 6.5 con relación a la distribución de tamaño de poro, se encuentra que el CA presenta una distribución entre 10-17 nm, mientras que en las muestras impregnadas con  $TiO_2$  se observa una distribución entre 10-25 nm. Por otro lado, se ha encontrado un  $d_{max}$  (nm) en 12.6 nm, similar al máximo encontrado mediante adsorción de nitrógeno a  $-196^\circ C$  para la muestra 20%  $TiO_2/CA$ .



**Figura 6.3.** Distribución de Tamaño de Poro Kernel rendija/cilíndrico  $N_2$ -QSDFT



**Figura 6.4.** Isoterma experimental y ajuste QSDFT Kernel rendija/cilíndrico



**Figura 6.5.** Distribución de Tamaño de Poro Kernel rendija/cilíndrico  $N_2$ -QSDFT (Rango Mesoporosidad)

### 6.3.2 Adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica

La adsorción de CO<sub>2</sub> se ve favorecida por la presencia de microporosidad estrecha en un rango entre 0.6-0.7 nm. De esta manera, se puede observar en la Figura 6.6 las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> en la cual la cantidad adsorbida aumenta con respecto al porcentaje de impregnación. Sin embargo, al analizar la distribución de tamaño de poro mediante el método de Monte-Carlo (Figura 6.7), se encontró que el CA presenta una distribución entre 0.2-0.7 nm con un máximo a 0.3 nm, este mismo rango se evidenció para las muestras impregnadas con TiO<sub>2</sub>, en las cuales a medida que se aumenta el porcentaje de impregnación también lo hace el volumen de poro.

En contraste con el resultado anterior, mediante la isoterma de nitrógeno se observó que con el incremento del % de impregnación de TiO<sub>2</sub> la microporosidad decrecía. Es importante destacar que estudios teóricos y experimentales han determinado que la superficie de la anatasa está cargada negativamente, por lo que los átomos de oxígeno de la molécula de CO<sub>2</sub> pueden unirse a dos sitios del Ti pentacoordinado y así producir un carbonato polidentado<sup>15</sup>. Otra posible causa en el aumento de adsorción de CO<sub>2</sub>, puede atribuirse al hecho que se emplea etanol como agente de dispersión del TiO<sub>2</sub>, el cual puede actuar como solvente de los alquitranes que bloquean la porosidad.

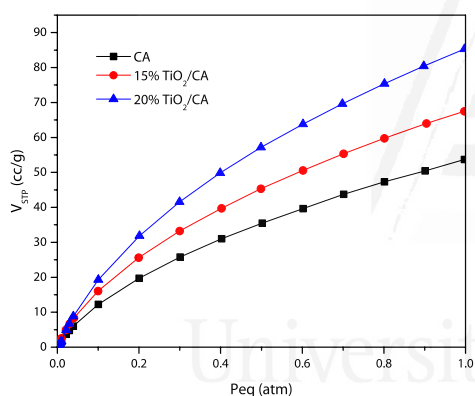


Figura 6.6. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C

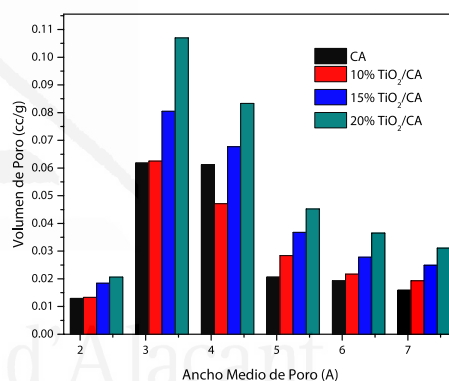


Figura 6.7. Distribución de Tamaño de Poro por método Monte-Carlo CO<sub>2</sub> a 0°C

### 6.3.3 Dimensión fractal: DRX y MEB

Los métodos de caracterización superficial basados en geometría fractal describen la topografía de superficies reales en términos de un exponente de rugosidad, conocido como dimensión fractal. La rugosidad está relacionada con arreglos y defectos de empaquetamiento del átomo, dislocaciones y porosidad. De esta manera, en la caracterización de sólidos porosos la dimensión fractal se puede estimar empleando el método de Frenkel-Hill-Halsey (FHH) (Ver Ecu. 6.1)<sup>16</sup>.

$$\ln N = -1(1/m) \ln(-\ln(x)) + C \quad (6.1)$$

Donde C es una constante y el parámetro m está relacionado con la dimensión fractal de la superficie del material. Así, en la región en donde se lleva a cabo la adsorción multicapa existe una influencia de las fuerzas superficiales, que se ven suavizadas debido a la formación de una película en la superficie. En la Tabla 6.2 se muestran los valores obtenidos por el método FHH, que para el caso del CA corresponde a un valor de 2.96 asociado con una superficie rugosa. Sin embargo, para las muestras impregnadas con TiO<sub>2</sub> los valores decrecen a medida que se aumenta el porcentaje de impregnación, indicando una disminución en la rugosidad.

**Tabla 6.2.** Análisis de dimensión fractal método FHH

	Efectos de tensión superficial
CA	2.96
10% TiO <sub>2</sub> /CA	2.93
15% TiO <sub>2</sub> /CA	2.92
20% TiO <sub>2</sub> /CA	2.91

En la Figura 6.8 se muestran los difractogramas de rayos X de los diferentes fotocatalizadores estudiados. Se observa la presencia de picos a 25° y 45° relacionados con la estructura amorfa del carbón, los cuales son atribuidos a estructuras gráficas. Además, las muestras que son impregnadas con TiO<sub>2</sub>-P25 muestran picos correspondientes al TiO<sub>2</sub> a 25.3°, 38°, 48°, 54° y 69°. La presencia de estos picos está relacionada con la presencia de TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa, obteniendo planos de difracción (101), (004), (200), (105) y (116). Adicionalmente, se determinó el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer para las muestras impregnadas obteniendo un dp de 11.98 nm, este valor se correlaciona con las distribuciones de tamaño de poro alcanzadas previamente en la Figura 6.5. Por otro lado, los resultados por DRX muestran un aumento en la cristalinidad con el incremento del porcentaje de impregnación, los cuales se correlacionan con los valores obtenidos mediante dimensión fractal, pues a medida que se incrementa el TiO<sub>2</sub> en la superficie se aumenta la cristalinidad, lo que disminuye ligeramente la rugosidad de la superficie.

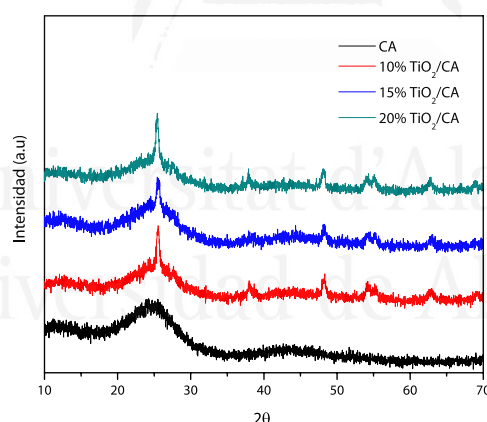


Figura 6.8. Difractogramas de Rayos X del soporte y muestra impregnadas

En la Figura 6.9 se muestran las imágenes obtenidas mediante MEB para las muestras CA y 10% TiO<sub>2</sub>/CA. En el caso de la imagen del CA se observa una superficie porosa, rugosa y limpia. Sin embargo, cuando la TiO<sub>2</sub>-P25 es adicionada se encuentran algunas zonas de aglomeración de partículas cristalinas. De esta manera, cuando se realiza una magnificación de x20000 a la muestra soportada se evidencia partículas de TiO<sub>2</sub> que obstruyen la porosidad del soporte. Es importante resaltar que el TiO<sub>2</sub>-P25 presenta una ligera mesoporosidad, la cual se incrementa cuando aglomeran partículas dentro de los macroporos del CA, datos que se correlacionan con los parámetros texturales obtenidos. Es importante resaltar que este mismo comportamiento se observó para las muestras impregnadas al 15 y 20% de TiO<sub>2</sub>-P25



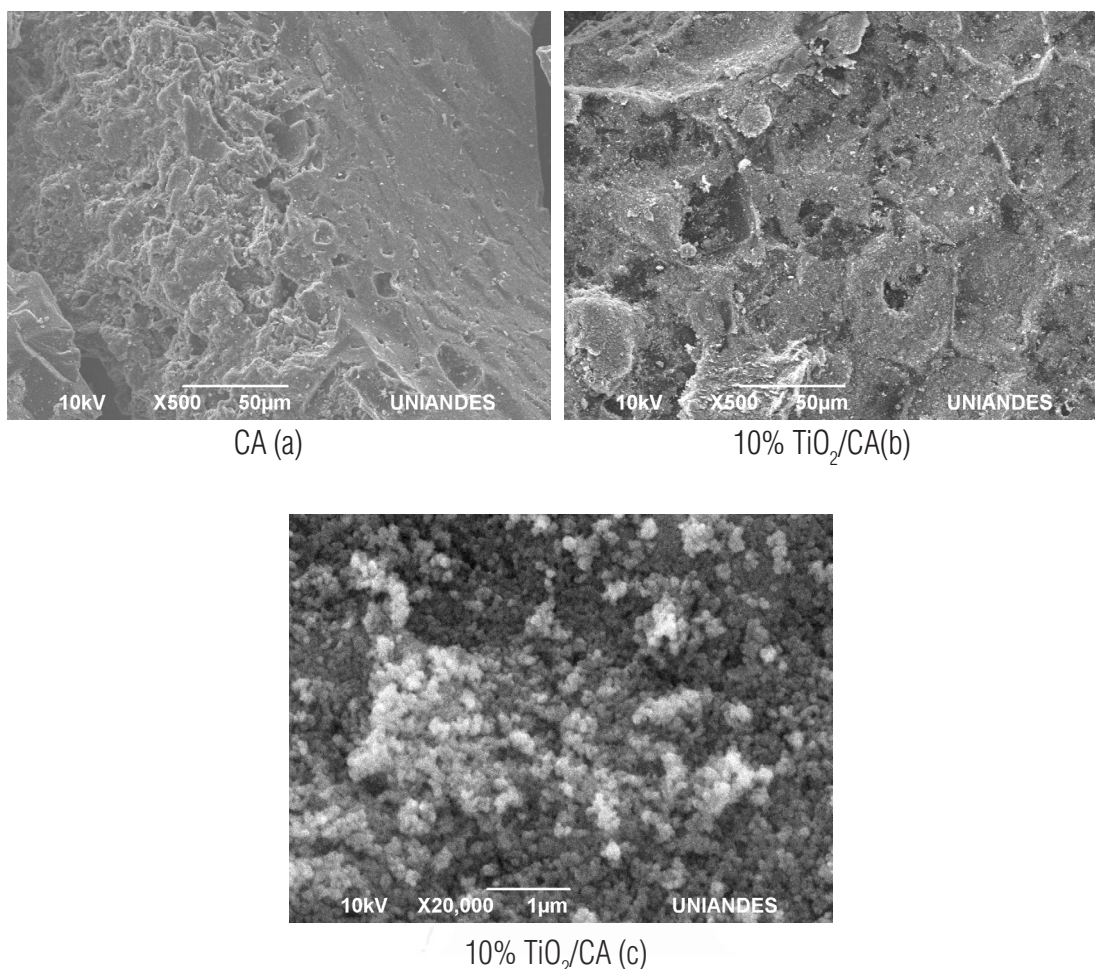


Figura 6.9. Microscopia electrónica de Barrido: CA (a), 10% TiO<sub>2</sub>/CA magnificación x500 (b)  
10% TiO<sub>2</sub>/CA magnificación x20000 (c)

El valor de la banda prohibida (Band GAP) corresponde a la separación entre la energía de la banda más baja de conducción y la más alta de la banda de valencia. De acuerdo con el análisis, el valor obtenido para TiO<sub>2</sub>-P25 equivale a 3.02 eV, el cual se correlaciona con los valores reportados en la literatura. Sin embargo, para el CA se observa que en todo el rango de longitud de onda presenta absorción, pero cuando se realiza la impregnación ocurre un solapamiento por parte del CA al espectro característico del TiO<sub>2</sub>-P25. Es así que se observa una disminución en la absorbancia en un rango entre 600-800 nm, pero a longitudes menores de 600 nm se encuentra un ligero aumento en la absorbancia, que puede asociarse a que el sistema TiO<sub>2</sub>/CA aparentemente absorba en la región visible (Figura 6.10).

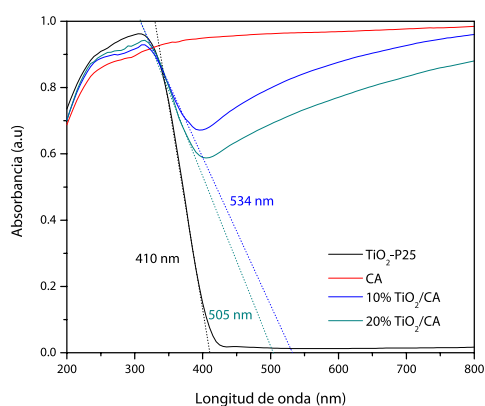


Figura 6.10. Espectros UV por reflectancia difusa para el soporte y muestras impregnadas



La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó para la degradación de fenol. En la Figura 6.11 se puede apreciar que se obtiene una mayor velocidad de degradación para un porcentaje de impregnación del 15%, donde se logra una conversión del 78%, mientras que para un porcentaje de impregnación del 10% resulta en una conversión del 69%. Es interesante destacar que el efecto del proceso de adsorción para la muestra 15%  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  presenta un porcentaje del 64 %, es decir, un 14 % corresponde al efecto fotocatalítico del sistema evaluado. En la Figura 6.12 se observa la relación entre el porcentaje de conversión y el porcentaje de  $\text{TiO}_2$  empleado, de esta manera se evidencia que empleando solamente  $\text{TiO}_2$  se obtiene un valor de 0.63, mientras que para el sistema 15%  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  se obtiene un valor de 0.93. Es decir que el proceso de adsorción puede influenciar el mecanismo de degradación, lo que facilita el contacto entre el fotocatalizador y las moléculas de fenol evidenciando así un efecto sinérgico.

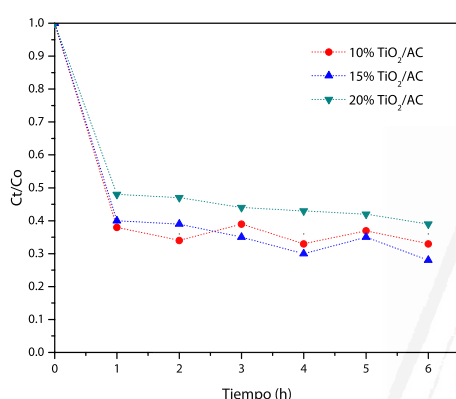


Figura 6.11. Cinética de fotodegradación de fenol

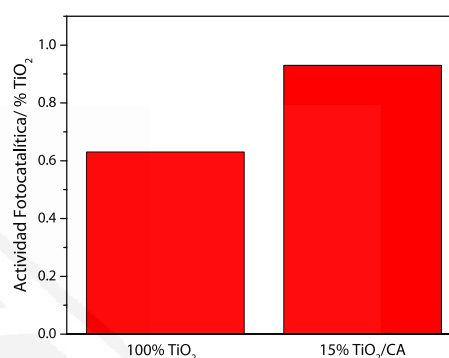


Figura 6.12. Eficiencia del fotocatalizador normalizado por % de  $\text{TiO}_2$  empleado

## 6.4 Conclusiones

Se ha preparado CA a partir de un residuo agroindustrial, el cuesco de palma africana. De esta manera, mediante un proceso de infiltración fueron obtenidos diferentes fotocatalizadores con  $\text{TiO}_2$ . Los resultados obtenidos mediante isothermas de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$ , DRX, MEB muestran el efecto del  $\text{TiO}_2$  en la estructura porosa del material.

En conclusión, a medida que se aumenta el porcentaje de impregnación hay una disminución en la microporosidad por el bloqueo de poros, pero un aumento de la mesoporosidad debido a la presencia de  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, mediante espectroscopia UV de reflectancia difusa se observa que los fotocatalizadores pueden absorber en el visible, dichos resultados correlacionan con los porcentajes de degradación de fenol obtenidos, en los cuales se alcanza una mayor conversión para un porcentaje de impregnación del 15 % de  $\text{TiO}_2$ -P25. Es importante destacar que existe un efecto sinérgico entre el soporte y la actividad del  $\text{TiO}_2$  en la degradación de fenol, pues mediante fotocatálisis se logra aumentar la conversión en un 14% en un periodo de 6 horas con un menor porcentaje de  $\text{TiO}_2$ .

## 6.5 Referencias

- (1) Subramonian, W.; Wu, T. Y.; Chai, S.-P. Photocatalytic Degradation of Industrial Pulp and Paper Mill Effluent Using Synthesized Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>: Treatment Efficiency and Characterizations of Reused Photocatalyst. *J. Environ. Manage.* **2017**, 187, 298–310. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.10.024>.
- (2) Herrmann, J.-M. Photocatalysis Fundamentals Revisited to Avoid Several Misconceptions. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, 99 (3–4), 461–468. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.05.012>.
- (3) Niu, B.; Lu, F.; Zhang, H.-Y.; Zhang, Y.; Zhao, J. Synthesis of Nitriles from Aerobic Oxidation of Amines Catalyzed by Ruthenium Supported on Activated Carbon. *Chem. Lett.* **2017**, 46 (3), 330–333. <https://doi.org/10.1246/cl.160989>.
- (4) Fu, C.-C.; Juang, R.-S.; Huq, M. M.; Hsieh, C.-T. Enhanced Adsorption and Photodegradation of Phenol in Aqueous Suspensions of Titania/Graphene Oxide Composite Catalysts. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, 67, 338–345. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.07.043>.
- (5) Húmpola, P.; Odetti, H.; Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo, L. Activated Carbons Obtained from Agro-Industrial Waste: Textural Analysis and Adsorption Environmental Pollutants. *Adsorption* **2016**, 22 (1), 23–31. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9728-y>.
- (6) Zhang, J.; Li, X.; Chen, H.; Qi, M.; Zhang, G.; Hu, H.; Ma, X. Hydrogen Production by Catalytic Methane Decomposition: Carbon Materials as Catalysts or Catalyst Supports. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42 (31), 19755–19775. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.06.197>.
- (7) Velo-Gala, I.; López-Peñalver, J. J.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J. Role of Activated Carbon Surface Chemistry in Its Photocatalytic Activity and the Generation of Oxidant Radicals under UV or Solar Radiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 207, 412–423. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.02.028>.
- (8) Omri, A.; Lambert, S. D.; Geens, J.; Bennour, F.; Benzina, M. Synthesis, Surface Characterization and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Supported on Almond Shell Activated Carbon. *J. Mater. Sci. Technol.* **2014**, 30 (9), 894–902. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2014.04.007>.
- (9) Martins, A. C.; Cazetta, A. L.; Pezoti, O.; Souza, J. R. B.; Zhang, T.; Pilau, E. J.; Asefa, T.; Almeida, V. C. Sol-Gel Synthesis of New TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon Photocatalyst and Its Application for Degradation of Tetracycline. *Ceram. Int.* **2017**, 43 (5), 4411–4418. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.12.088>.
- (10) Ravichandran, L.; Selvam, K.; Swaminathan, M. Highly Efficient Activated Carbon Loaded TiO<sub>2</sub> for Photo Defluoridation of Pentafluorobenzoic Acid. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, 317 (1–2), 89–96. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2009.10.029>.
- (11) Sivakumar Natarajan, T.; Bajaj, H. C.; Tayade, R. J. Palmyra Tuber Peel Derived Activated Carbon and Anatase TiO<sub>2</sub> Nanotube Based Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance in Rhodamine 6G Dye Degradation. *Process Saf. Environ. Prot.* **2016**, 104, 346–357. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.09.021>.
- (12) Tryba, B. Increase of the Photocatalytic Activity of by Carbon and Iron Modifications. *Int. J. Photoenergy* **2008**, 2008, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2008/721824>.
- (13) Nakagawa, Y.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Modification of the Porous Structure along the Preparation of Activated Carbon Monoliths with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub>. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 103 (1–3), 29–34. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.01.029>.
- (14) Réti, B.; Mogyorósi, K.; Dombi, A.; Hernádi, K. Substrate Dependent Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub>/MWCNT Photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 469, 153–158. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2013.10.001>.
- (15) Mino, L.; Spoto, G.; Ferrari, A. M. CO<sub>2</sub> Capture by TiO<sub>2</sub> Anatase Surfaces: A Combined DFT and FTIR Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (43), 25016–25026. <https://doi.org/10.1021/jp507443k>.
- (16) Cuerda-Correa, E. M.; Díaz-Díez, M. A.; Macías-García, A.; Gañán-Gómez, J. Determination of the Fractal Dimension of Activated Carbons: Two Alternative Methods. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252 (17), 6102–6105. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.012>.

## CONCLUSIONES GENERALES

En la presente tesis doctoral se evaluó la degradación de fenol desde solución acuosa combinando procesos de adsorción-biorremediación y adsorción-fotocatálisis con materiales carbonosos. Como resultado de este estudio se obtuvieron las siguientes conclusiones generales:

- En un proceso, en el cual, se integró adsorción-biorremediación se dio una sinergia, es decir, el carbón activado pudo ser empleado como adsorbente en efluentes con alta concentración de fenol ( $>200$  ppm), lo que permitió obtener concentraciones residuales tolerables para el crecimiento del hongo *Scedosporium apiospermum* ( $<200$  ppm). De esta forma, la biorremediación se llevó a cabo y la capacidad de adsorción aumentó por efecto del MMS. Una vez que se degradó el fenol residual por el hongo, se perturbó el equilibrio, permitiendo desorberlo parcialmente del CA. Entre tanto, el fenol que no logró ser desorbido, el hongo lo siguió empleando como fuente de carbono mediante el uso de diferentes enzimas, facilitando devolver las características texturales del CA en un 98 %.
- Se diseñó, construyó y colocó a punto un fotoreactor con diferentes funcionalidades, que permite evaluar múltiples variables que influyen en la cinética de fotodegradación. Su diseño permitió emplear materiales económicos para su construcción, como es el caso de vidrio borosilicato Pyrex®, y lámparas que se emplean en equipos para secado de uñas de gel. Así las cosas, el fenol y el  $\text{TiO}_2$ -P25 se convirtieron, tanto en objeto de estudio, como parámetro comparativo en la determinación de las condiciones óptimas del fotoreactor, las cuales fueron: carga 0.4 g de  $\text{TiO}_2$ -P25/L de solución,  $45^\circ\text{C}$  y velocidad de agitación de 475 rpm; obteniendo una velocidad de degradación de  $0.0023\text{ min}^{-1}$ . Adicionalmente, los parámetros termodinámicos establecidos se correlacionaron con las características del proceso de fotocatalisis, siendo endotérmico y no espontáneo.
- En el proceso de fotodegradación de fenol fue importante evaluar e identificar los subproductos generados, pero existen algunas limitaciones en el análisis que están relacionadas con la técnica analítica empleada para seguir la cinética. En este caso, los estudios en espectroscopía UV-Vis se han centrado en la desaparición de fenol, sin embargo, en el presente estudio fue posible parametrizar, mediante un teorema aplicado en el álgebra lineal como la regla de Cramer, la determinación de algunos intermediarios. Los resultados obtenidos mediante HPLC permitieron reducir el sistema de ecuaciones de  $5 \times 5$  a  $3 \times 3$ , debido a que solo se detectó benzoquinona (BQ) e hidroquinona (HQ) como consecuencia de las condiciones bajo las que se realizaron los experimentos. La correlación entre ambas técnicas ( $r^2=0.9712$ ), permitieron establecer que el principal intermediario es la HQ, seguido por la BQ, los cuales se encuentran en equilibrio tautomérico. En este orden de ideas, mediante la parametrización se encontró una conversión del 94 % posterior a 6 horas de irradiación, por lo que es posible decir, que la espectroscopia UV-Vis en combinación con la regla de Cramer, permitió potencializar los resultados obtenidos, no solo para la concentración de fenol, sino para algunos intermediarios.
- Si bien la  $\text{TiO}_2$ -P25 es el fotocatalizador más empleado, el principal problema a nivel industrial es su proceso de separación. Por tal razón, es importante inmovilizarlo en un soporte poroso como el Carbón Activado (CA) preparado a partir de un residuo agroindustrial (cuesco de palma africana) y un proceso de activación química. El proceso de infiltración de  $\text{TiO}_2$ -P25 es considerado una metodología económica y los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas tales como isothermas de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$ , DRX, MEB y espectroscopia UV de reflectancia difusa, han permitido comprender el efecto de la  $\text{TiO}_2$ -P25 en la estructura porosa del CA. En efecto, el mayor porcentaje de conversión de fenol se obtuvo con un porcentaje de impregnación del 15 % de  $\text{TiO}_2$ -P25, encontrando un efecto sinérgico entre el soporte y la actividad de  $\text{TiO}_2$ -P25, lo que propicia el aumento de la conversión de fenol en un 78 %.

## ANEXO 1

### Modelos basados en reacción

Los modelos cinéticos comúnmente empleados en experimentos Batch son: pseudo primer orden (Ecuación 1), pseudo segundo orden (Ecuación 2) y modelo Elovich (Ecuación 3)<sup>1,2</sup>.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (2)$$

$$q_t = \left( \frac{1}{\beta} \right) \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (3)$$

Donde,  $q_e$  (mg/g) es la cantidad de fenol adsorbida en el equilibrio,  $q_t$  (mg/g) es la cantidad de adsorbato adsorbida a tiempo,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante cinética de adsorción de pseudo primer orden,  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) es la constante cinética de adsorción de pseudo segundo orden,  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}$ ) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) está relacionado con el alcance de la cobertura superficial y la energía de activación para la quimisorción.

### Modelos basados en difusión

El modelo de difusión intrapartícula está basado en la Teoría de Weber, que consiste en una relación empírica del proceso de adsorción que varía proporcionalmente con el tiempo  $t^{1/2}$  (Ecuación 4)<sup>3</sup>.

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + C_i \quad (4)$$

Donde,  $k_{pi}$  ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ) corresponde a la velocidad de cada proceso  $i$  y a la pendiente de la gráfica  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ ; mientras que el intercepto  $C_i$  da una idea del espesor de capa límite.

Los valores  $Bt$  se determinan por las Ecuaciones 5 y 6, los cuales son graficados en función del tiempo<sup>4</sup>.

$$F > 0.85 Bt = -0.04977 - \ln(1 - F) \quad (5)$$

$$F < 0.85 Bt = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - (\pi^2 F / 3)} \right)^2 \quad (6)$$

Donde,  $F$  expresa la relación de equilibrio alcanzada a cada tiempo  $t$  ( $q_t/q_e$ ).

## Isotermas de adsorción

El Modelo de Langmuir está definido en la Ecuación 7, donde,  $Q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_e$  la concentración en el equilibrio del soluto ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $q_m$  la capacidad máxima de adsorción ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) y  $b$  una constante relacionada con la energía libre de adsorción ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

$$Q_e = \left( \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \right) \quad (7)$$

Por otro lado, el Modelo de Freundlich esta definido en la Ecuación 8, donde,  $K_f$  es una constante que indica la capacidad relativa de adsorción del adsorbente ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) y  $n$  es una constante relacionada con la intensidad de adsorción. La ecuación de Freundlich es una función exponencial donde se asume que, cuando la concentración de adsorbato incrementa, la concentración de este en la superficie del adsorbente también incrementa.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

Los modelos cinéticos y de adsorción son evaluados mediante el empleo de diferentes funciones de error (Tabla 1). Los parámetros de cada modelo fueron determinados mediante el complemento Solver de Microsoft Excel, empleando el método GRC no lineal.

Tabla 1. Funciones de error

Ecuaciones
$r^2 = \frac{(q_{\text{exp}} - \overline{q_{\text{cal}}})^2}{(q_{\text{exp}} - \overline{q_{\text{cal}}})^2 + (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}$
$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}})_i^2$
$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}})^2}{q_{\text{exp}}} \right]_i$
$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left  \frac{q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}}}{q_{\text{exp}}} \right _i$
$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}}}{q_{\text{exp}}} \right)_i^2}$
$SAE = \sum_{i=1}^n  q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}} _i$

## Referencias

- (1) Mouni, L.; Belkhir, L.; Bollinger, J.-C.; Bouzaza, A.; Assadi, A.; Tirri, A.; Dahmoune, F.; Madani, K.; Remini, H. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Adsorption on Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Appl. Clay Sci.* **2018**, 153, 38–45. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.11.034>.
- (2) Riahi, K.; Chaabane, S.; Thayer, B. Ben. A Kinetic Modeling Study of Phosphate Adsorption onto Phoenix Dactylifera L. Date Palm Fibers in Batch Mode. *J. Saudi Chem. Soc.* **2017**, 21, S143–S152. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2013.11.007>.
- (3) El-Khaiary, M. I.; Malash, G. F. Common Data Analysis Errors in Batch Adsorption Studies. *Hydrometallurgy* **2011**, 105 (3–4), 314–320. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2010.11.005>.
- (4) Rocha, L. S.; Lopes, C. B.; Borges, J. A.; Duarte, A. C.; Pereira, E. Valuation of Unmodified Rice Husk Waste as an Eco-Friendly Sorbent to Remove Mercury: A Study Using Environmental Realistic Concentrations. *Water, Air, Soil Pollut.* **2013**, 224 (7), 1599. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1599-9>.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante